WILHELM OSTWALD
DER WERDEGANG EINER WISSENSCHAFT.





AKADEMISCHE VERLAGS-
GESELLSCHAFT m. b. H.
LEIPZIG

DER WERDEGANG EINER WISSENSCHAFT

Sieben gemeinverständliche
Vorträge aus der Geschichte der Chemie

von

Wilhelm Ostwald

2. vermehrte und verbesserte Auflage der
„Leitlinien der Chemie"

Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1908

Druck von C. Grumbach in Leipzig.

Vorwort
zur ersten Auflage.

Auf den nachfolgenden Seiten habe ich versucht, die Entwicklungsgeschichte der wichtigsten Gedanken und Begriffe der wissenschaftlichen Chemie in Kürze so sachlich und unabhängig von äußeren Zufälligkeiten darzustellen, als es mir möglich war. Die gewählte Form einer Reihe von Vorträgen ergab sich daraus, dass ich den sachlichen Inhalt dieses Buches zweimal tatsächlich vorgetragen habe, und zwar auch wesentlich in dem Umfange, wie er hier vorliegt. Das erste Mal geschah dies im Herbst 1905 am Institute of Technology in Boston, das zweite Mal im Januar 1906 an der Columbia-Universität in New-York. Doch habe ich diese deutsche Ausgabe nicht nach dem Stenogramm jener Vorträge bearbeitet, sondern unabhängig davon neu geschrieben, so dass sie den Vorteil einer mehrmaligen Überlegung und Gestaltung des gleichen Stoffes hat.

Wie es die genannten Gelegenheiten ergaben, wo die Vorträge für einen grösseren Kreis bestimmt waren, bei welchem eine weitgehende Fachbildung nicht allgemein vorausgesetzt wurde, wendet sich auch dieses deutsche Buch an den weiten Kreis der naturwissenschaftlich Gebildeten, d. h. der Gebildeten im modernen Sinne. Auch hoffe ich, durch die zur Geltung gebrachte Auffassungs- und Dar-

stellungsweise, bei welcher die allmählige Ausgestaltung und Reinigung der allgemeinen Begriffe viel mehr in den Vordergrund tritt, als die Erforschung einzelner Tatsachen und ihre praktischen Anwendungen, nicht nur einen Beitrag zur Geschichte der Chemie, sondern auch einen solchen zur allgemeinen Wissenschaftsgeschichte zu liefern. Hat sich doch mit grosser Regelmässigkeit der gleiche Gang bei der Ausgestaltung allgemeiner Begriffe, unabhängig vom besonderen Falle, nachweisen lassen: dass nämlich zu Anfang der Begriff unvermeidlich Bestandteile enthält, die für ihn nicht wesentlich oder zweckmässig sind und daher im Laufe der Zeit beseitigt werden. Dem Chemiker drängt sich bei derartigen Erfahrungen unwiderstehlich das Bild der stufenweisen Reinigung eines Stoffes durch Umkristallisieren auf: die fremden Bestandteile stammen in beiden Fällen aus der Umgebung, wie sie zu der Zeit vorhanden war, als der Begriff oder der Stoff zuerst feste Form annahm. Und ebenso, wie es gemäss der Theorie unmöglich ist, einen absolut reinen Stoff herzustellen, ebenso lehrt es uns die Geschichte der Wissenschaft, dass die vollständige Reinigung der Begriffe eine Arbeit von unbegrenzter Beschaffenheit ist. Dies erfahrungsmässig immer wieder bestätigte Gesetz von der Unerreichbarkeit des Absoluten im Endlichen sehe ich als eine der wertvollsten Früchte der modernen, geschichtlich gestützten Erkennungstheorie an.

Bezüglich des speziellen Inhaltes dieses Buches habe ich folgendes zu bemerken. Umfang und Form,

wie sie gewählt waren, schliessen eine erschöpfende Darstellung der Geschichte der Chemie aus. Um dennoch zu einiger Abrundung und Körperhaftigkeit zu gelangen, habe ich das Verfahren der Morphologen nachgeahmt, welche das zu erforschende Gebilde durch eine Reihe von Querschnitten zerlegen und durch deren Nebeneinanderstellung die Auffassung der Gesamtgestalt gleichzeitig leichter und vollkommener machen. Jedes der sieben Kapitel bedeutet einen solchen Querschnitt durch die chemische Wissenschaft, und ich hoffe, dass alle zusammen so geführt sind, dass kein wesentlicher Teil im Gesamtorganismus der Chemie unberührt geblieben ist.

Wilhelm Ostwald.

Gross-Bothen, Landhaus Energie,
August 1906.

Vorwort
zur zweiten Auflage.

In dem Verlauf des Jahres, das zwischen der ersten Auflage dieses Werkes und der vorliegenden zweiten vergangen ist, fallen die ersten öffentlichen Mitteilungen Ramsays über die Transformation der Elemente mittelst Radiumemanation. Wiewohl der ganze Umfang sich noch lange nicht übersehen lässt, in dem diese fundamentale Entdeckung unsere allgemeinen Anschauungen beeinflussen wird, so erschien

es mir doch notwendig, auf ihre Bedeutung an geeigneter Stelle wenigstens hinzuweisen. Auch sonst sind einige Druck- und andere Fehler beseitigt worden, auf die ich zum Teil von der Kritik aufmerksam gemacht worden bin, deren einstimmiges Wohlwollen den „Leitlinien" gegenüber mir eine ganz besondere Freude gewesen ist. Ebenso ist auf entsprechende Anregung ein Inhaltsverzeichnis und ein alphabetisches Register beigefügt worden.

Wenn ich ausserdem auch noch den Titel der ersten Auflage gegenüber geändert habe, so geschah dies, um den über die Fachwissenschaft hinausreichenden Zweck des Werkes deutlicher zum Ausdruck zu bringen. Studien zur Psychologie der Forschung und der Forscher, denen ich mich im Laufe der letzten Zeit mit besonderem Eifer hingegeben habe, befestigten bei mir noch mehr als bisher die Überzeugung, dass an dem verhältnismässig einfachen Material der Wissenschaftsgeschichte die allgemeinen Gesetzlichkeiten der historischen Erscheinungen sich leichter und sicherer nicht nur nachweisen, sondern auch den Fernerstehenden zur Anschauung bringen lassen, als an dem verwickelten Gewebe der Universalgeschichte möglich ist. Und ich wünsche sehr, dass die vorliegende Arbeit in einem solchen Sinne auch über den Kreis der chemischen Fachgenossen hinaus sich als nützlich erweisen möchte.

W. Ostwald.

Gross-Bothen, Landhaus Energie,
Oktober 1907.

Inhaltsverzeichnis.

Erste Vorlesung.

Die Elemente.

Bereits bei den ersten Versuchen der westeuropäischen Menschheit, die Mannigfaltigkeit der Erlebnisse zusammenfassend zu begreifen, tritt ein Gedanke auf, der seitdem in der Chemie seine hauptsächliche Stelle gefunden und behalten hat, der Gedanke der Elemente. Thales, der Begründer der Ionischen Naturphilosophie und damit der griechischen und europäischen Philosophie überhaupt, stellte als allgemeines Prinzip seiner Weltauffassung den Satz hin, dass alles aus Wasser entstanden sei. Die beiden hierin enthaltenen Gedanken, dass erstens die Dinge nicht allezeit so gewesen sind, wie wir sie jetzt vorfinden, und dass zweitens ihre Mannigfaltigkeit sich auf einfachere Grundlagen zurückführen lässt, sind seitdem massgebend für die spätere Gestaltung der Wissenschaft geworden. Der erste Gedanke spielt gegenwärtig seine wesentliche Rolle in der Biologie, wo der Begriff der zeitlichen Entwicklung sich als überaus fruchtbar für das Verständnis der vorhandenen Tatsachen erwiesen hat. Der zweite Gedanke, der des Elements oder Grundstoffes, beherrscht da-

gegen die anorganischen Wissenschaften, die Chemie und die Physik. Während in der Chemie er sich zu dem sehr bestimmten Begriff des chemischen Elements seit mehr als einem Jahrhundert ausgestaltet hat — eine Entwicklung, deren Betrachtung wir uns alsbald in erster Linie zuwenden wollen — stellt sich für die Physik ein noch allgemeinerer Begriff für ein Grundprinzip heraus, der bisher noch nicht zu vollständiger Anerkennung seiner Stellung gelangt ist. Es ist der Begriff der Energie, welchen wir als den allgemeinsten und daher elementarsten erkennen, welcher den physischen Wissenschaften ihr Gepräge gibt. Die Energie ist allerdings kein wägbarer Grundstoff, wie die chemischen Elemente es sind, wohl aber ist sie ein messbarer Grundwert, für den wie für die chemischen Elemente ein Gesetz der Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit, also ein Erhaltungsgesetz in Geltung steht, und den wir in jedem einzelnen Gegenstande der physischen Wissenschaften als den zentralen Begriff vorfinden.

Wenn in irgendeiner Wissenschaft ein leitender Begriff zuerst aufgestellt worden ist, beschäftigt sich regelmässig die nachfolgende Kritik nicht etwa mit der Frage, ob die hier zuerst versuchte Begriffsbildung denn überhaupt richtig oder zweckmässig gewesen ist. Es liegt vielmehr in einer solchen ersten Begriffsbildung etwas so imponierend Schöpferisches, dass die Nachfolger die einmal errungene Form ohne weiteres beibehalten und ihre Kritik nur auf sekundäre Fragen richten. So haben Thales' Nach-

folger und Konkurrenten keineswegs gefragt, ob es denn überhaupt möglich wäre, die Entstehung aller vorhandenen Dinge aus einem einzigen Elemente aufzuzeigen, sondern sie haben dies mit Thales ohne weiteres angenommen und ihrerseits nur nachzuweisen gesucht, dass das von Thales angegebene Wasser diesen Vorzug nicht haben kann. So wurde nacheinander das Feuer, der Geist, das Sein oder Werden usw. als Grundprinzip alles Vorhandenen angesehen, und jeder Philosoph bemühte sich, seine besondere Gestaltung des Grundgedankens von Thales als die einzig mögliche nachzuweisen.

Auf diese unitarischen Systeme folgten dann in der Erkenntnis, dass ein einziges Ding schwerlich die nötige Mannigfaltigkeit entwickeln könne, um die Mannigfaltigkeit der wirklichen Dinge darzustellen, zunächst die dualistischen Systeme, in welchen zwei ähnliche aber entgegengesetzte Prinzipien, wie gut und böse, Liebe und Hass durch ihre Wechselwirkung die Welt gebildet haben sollten. Auch diese erwiesen sich als ungenügend und so sehen wir schliesslich bei Aristoteles einerseits eine beginnende Rücksicht auf die Erfahrung, und andererseits eine noch weitere Mannigfaltigkeit der Prinzipien in Gestalt eines doppelten Dualismus auftreten. Da diese Anschauungen in der späteren Entwicklung des Elementenbegriffes eine sehr erhebliche Rolle gespielt haben, so gehen wir ein wenig näher auf sie ein.

Aristoteles, dem eine überaus mannigfaltige anschauliche Kenntnis der Naturgegenstände eigen

war, hat zunächst zum Ausdrucke bringen wollen, dass man als die Grundlagen oder Elemente der natürlichen Dinge in erster Linie deren allgemeine Eigenschaften ansehen muss. Denn an ihren Eigenschaften erkennen und unterscheiden wir die Dinge. So suchte er nach Eigenschaften, die allen Dingen zukommen, und glaubte diese in Wärme und Kälte, Trockenheit und Feuchtigkeit gefunden zu haben. Diese Eigenschaften sind paarweise entgegengesetzt und befriedigten somit das stark entwickelte Symmetriebedürfnis, das wir bei fast allen Philosophen, von Aristoteles mit seinen Elementen bis auf Kant mit seinen Kategorientafeln beobachten können.

Verbindet man nun diese Eigenschaften paarweise, so erhält man nach den Regeln der Kombinatorik sechs Paare. Von diesen fallen aber zwei fort, da sie unvereinbare Verbindungen zweier entgegengesetzter Eigenschaften darstellen, und es bleiben vier Paare gemäss der nachfolgenden Tabelle übrig:

trocken

kalt warm

feucht

Als Typus des kalt und feuchten bezeichnete Aristoteles das Wasser, als Typus des kalt und trockenen die Erde, als Typus des feucht und warmen die Luft und als Typus des trocken und warmen das Feuer.

Dies ist der theoretische Ursprung der vier Aristotelischen oder peripatetischen Elemente, welche in den naturphilosophischen Betrachtungen des Mittelalters eine so grosse Rolle gespielt haben. Wie man sieht, sind es durchaus nicht Elemente in dem heutigen Sinne, d. h. durchaus nicht Stoffe, aus denen alle anderen Stoffe erzeugt oder hergestellt werden können. Als Elemente werden vielmehr bestimmte Eigenschaften angesehen, und die vier genannten Dinge sind nur Repräsentanten dieser Eigenschaften in ihren einfachsten Kombinationen. Durch die möglichen Abstufungen dieser Eigenschaften an den verschiedenen Dingen konnten die wirklichen Mannigfaltigkeiten der Natur einigermassen zum Ausdruck gebracht werden; wie vollständig, musste die spätere Forschung entscheiden.

Diese spätere Forschung, die nach dem Untergange der griechisch-römischen Kultur zunächst von den Arabern aufgenommen wurde, ergab zunächst, dass die von Aristoteles getroffene Wahl der elementaren Eigenschaften verunglückt war. Die chemischen Erfahrungen legten ganz andere natürliche Klassen nahe; insbesondere waren es die Metalle, die wegen ihrer technischen und wirtschaftlichen Wichtigkeit auch eine Stelle im wissenschaftlichen System beanspruchten. So verzichteten die arabischen Naturforscher auf die schöne Aristotelische Symmetrie und suchten eine bessere Darstellung ihrer Erfahrungen durch die Wahl anderer Typen. Zum Repräsentanten des metallischen Wesens wurde das Quecksilber ernannt, zum Repräsentanten

einer anderen hochwichtigen Eigenschaft, der Verbrennlichkeit, der Schwefel. Die Erde wurde als zweckmässiger Typus für die nichtmetallischen Mineralien beibehalten und das Salz zur Darstellung der Löslichkeit in Wasser und der Wirkung auf den Geschmack und auf andere Stoffe zugefügt. Stets aber wurde bei diesen und ähnlichen Systemen betont, dass die genannten Elemente von den wirklichen Stoffen gleichen Namens streng zu unterscheiden seien, und dass der „philosophische" Schwefel und Quecksilber durchaus nicht mit gewöhnlichem Schwefel oder Quecksilber verwechselt werden dürften.

Dieser wissenschaftliche Standpunkt, demzufolge die Eigenschaften als das Elementare angesehen wurden, muss im Auge behalten werden, wenn man den Entwicklungsgang verstehen will, welchen die Chemie um jene Zeit nahm. Bekanntlich war es der Gedanke der künstlichen Herstellung des Goldes aus unedeln und wohlfeilen Metallen, welcher die Chemiker jener Zeit erfüllte. Wir sind jetzt gewohnt, auf die experimentellen Bemühungen des Mittelalters, jene Umwandlung zu bewirken, mit Verachtung als auf eine unbegreifliche Geistesverirrung herabzusehen. Doch haben wir hierzu ebensowenig Recht, wie gegenüber beispielsweise den modernen Versuchen zur künstlichen Herstellung der Eiweissstoffe. Denn der theoretische Standpunkt jener Zeit war durchaus der, dass es möglich sei, einem gegebenen Stoffe durch passende Operationen jede beliebige Eigenschaft zu erteilen, etwa wie wir es

für möglich halten, jedes Element mit jedem beliebigen anderen zu verbinden. Erst die Erfahrung mehrerer Jahrhunderte ergab als Resultat, dass eine solche Umwandlung eines Metalls in ein anderes nicht ausführbar ist. Dies ist eine Tatsache der Erfahrung und hat als solche nichts mit logischen und aprioristischen Erwägungen zu tun; die künstliche Erzeugung des Goldes war für die Wissenschaft jener Zeit einfach ein technisches Problem, wie die künstliche Herstellung der Diamanten es für unsere Zeit ist.

Der Stein der Weisen, das Mittel, durch welches diese Umwandlung unedler Metalle in Gold sollte bewerkstelligt werden, spielt daher in der Geschichte der Chemie eine ganz ähnliche Rolle, wie die Erfindung des Perpetum mobile in der Geschichte der Physik. Und ebenso wie die Erkenntnis, dass ein Perpetuum mobile erfahrungsmässig unausführbar ist, zu der Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, dem wichtigsten Fortschritte der physischen Erkenntnis des neunzehnten Jahrhunderts, geführt hat, so hat die Erkenntnis von der experimentellen Unmöglichkeit der Metallumwandlung zu dem Gesetze von der Erhaltung der Elemente geführt. Auch dieses ist ein Grundgesetz in der Chemie und hat als solches eine sehr grosse Bedeutung für die Systematik der chemischen Verbindungen; eine ähnliche allgemeine Bedeutung, wie jenes andere Gesetz hat es indessen noch nicht erlangt und es wird sie auch schwerlich erlangen.

Neben den erfolglosen Versuchen der Gold-

macher oder Alchimisten gingen nun die Verbesserungen im Huttenbetriebe, im Glasmachen und anderen Gewerben einher, die auf der Anwendung chemischer Vorgänge beruhen. Anderseits wurden die Ärzte auf die starken Wirkungen gewisser anorganischer Präparate, insbesondere der Quecksilber- und Antimonverbindungen aufmerksam, und so vermehrten sich von verschiedenen Seiten die chemischen Einzelkenntnisse in schnellem Fortschritte. Diesen Tatsachen gegenüber erwies sich auch der verbesserte Elementenbegriff der arabischen Chemiker als mehr und mehr unzulänglich. Die Versuche, ihn weiter zu verbessern, gingen zunächst denselben Weg, wie die früheren, indem die eigentliche Begriffsbildung beibehalten und nur den Tatsachen einigermassen besser angepasst wurde: so wurde fette und glasige Erde von der gewöhnlichen unterschieden. Daneben aber bereitete sich eine andere Auffassung vor, zu der die Erfahrungen unwiderstehlich hindrängten. Man lernte mehr und mehr die Gruppen zusammengehöriger Stoffe kennen, die sich von einem gegebenen Stoffe ableiten oder in ihn umwandeln lassen und erkannte in diesen natürliche Familien. Damit war ein Verständnis für die Tatsache gegeben, dass nicht jeder Stoff mit beliebigen Eigenschaften behaftet werden kann, sondern dass die letzteren ganz und gar davon abhängen, von welchen Stoffen man ausgeht. Danach konnte man auch nicht mehr die Eigenschaften als die Elemente oder Prinzipien betrachten, aus denen die Stoffe zusammengesetzt werden können, sondern man

musste in den Stoffen selbst jene Elemente oder Prinzipien suchen, von denen die Beschaffenheit der Produkte abhängig ist.

Hierdurch verschob sich der Begriff des Elements mehr und mehr vom Abstrakt-Eigenschaftlichen ins Konkret-Stoffliche. Die Geschichte der Chemie nennt Robert Boyle (1627 bis 1691) als den Forscher, welcher in einem einflussreichen und vielgelesenen Werke „Chymista scepticus" den Grundsatz ausgesprochen und zur Geltung gebracht hat, dass man als Elemente nicht Eigenschaften, sondern Stoffe anzusehen habe, und zwar alle solche, die man nicht zerlegen, aus denen man aber die anderen Stoffe zusammensetzen kann. Doch hat die neuere Geschichtsforschung gezeigt, dass die gleichen Gedanken ein Vierteljahrhundert vor Boyle bereits von dem Hamburger Rektor Jungius ausgesprochen worden sind, wenn auch dessen Einfluss auf das Denken seiner Zeit- und Fachgenossen viel geringer geblieben war.

Man muss den hier gemachten Fortschritt sehr hoch anschlagen. Durch den Begriff der Zusammengesetztheit gewisser Stoffe, demgemäss z. B. Zinnober nicht nur aus Schwefel und Quecksilber hergestellt, sondern auch in Schwefel und Quecksilber umgewandelt oder „zerlegt" werden kann, ist nicht nur ein ausserordentlich wichtiges genetisches Verhältnis zwischen den verschiedenen Stoffen zur Darstellung gebracht, sondern es sind auch die quantitativen Betrachtungen vorbereitet, welche sich später als so einflussreich für die weitere Entwick-

lung der Chemie erweisen sollten. So wird, wenn man die Entwicklungsgeschichte der Chemie in Perioden einteilen will, die durch Jungius und Boyle erreichte Wendung als der eigentliche Beginn der neueren Chemie anzusprechen sein.

Das diesen Fortschritten zugrunde liegende Gesetz hat nur sehr langsam seinen vollständigen Ausdruck gefunden, obwohl es stufenweise praktisch bekannt wurde. Ebenso ist in späterer Zeit dieses Gesetz immer stillschweigend angenommen worden, ohne besonders formuliert zu werden; erst in neuester Zeit hat man begonnen, es ausdrücklich auszusprechen. Wir wollen dies Gesetz das von der Erhaltung der Elemente nennen. Es besagt folgendes: wenn irgendwelche chemischen Stoffe gegeben sind, und man bestimmt die Elemente dieser Stoffe der Art und Menge nach, so kann durch keinen Vorgang irgendwelcher Art an diesen Stoffen die Art und Menge ihrer Elemente geändert werden. Mit anderen Worten: die Elementaranalyse eines beliebigen chemischen Gebildes gibt stets dieselben Resultate, welche physikalischen oder chemischen Vorgänge man auch innerhalb dieses Gebildes vornehmen mag.

Dies ist offenbar eine sehr weitgehende Einschränkung der Vorstellungen, die vorher über die Beschaffenheit der Stoffe in Geltung waren. Wie wir gesehen haben, beruhten diese auf der Annahme, dass man jedem Stoffe durch passende Operationen jede beliebige Eigenschaft erteilen könne. Gerade die Erfahrungen der Alchimisten, dass dies in bezug

auf die willkürliche Herstellung des Goldes nicht anging, brachten in diesem viel untersuchten Punkte die Erkenntnis zuwege, dass zur Gewinnung dieses Stoffes nur ganz bestimmte andere Stoffe benutzt werden können, nämlich nur solche, die später als Goldverbindungen bezeichnet worden sind, und keine anderen.

Die langsame Ausbildung dieser Erkenntnis beginnt etwa um die Mitte des siebzehnten Jahrhunderts und ist eine unmittelbare Folge der erweiterten experimentellen Kenntnis der chemischen Vorgänge. Insbesondere die Möglichkeit, die edeln Metalle wie Silber und Gold wieder aus ihren Umwandlungsprodukten, z. B. ihren Lösungen in Säuren, wieder herzustellen, wirkte nicht nur in dem Sinne dieser allgemeinen Erkenntnis, sondern auch noch in solchem Sinne, dass man diese Metalle in derartigen Umwandlungsprodukten trotz ihres Verschwindens als in gewissem Sinne fortbestehend annahm. Bei van Helmont (1577 bis 1644) finden sich zahlreiche Aussprüche in solchem Sinne, verbunden mit der weiteren wichtigen Erkenntnis, dass die zurückgewinnbaren Mengen der Stoffe gleich den zum Versuch genommenen sind. So wies er z. B. nach, dass man Kiesel mit Pottasche zu Glas schmelzen kann und aus diesem durch Zerlegung mit Säuren wieder das frühere Gewicht Kiesel erhält.

In gleichem Sinne arbeiteten Glauber, Sylvius de la Boë und andere; durch Boyle fanden, wie schon erwähnt, diese Ergebnisse der zunehmenden chemischen Kenntnisse ihren zusammenfassenden

Ausdruck. Es liegt in der Natur der Sache, dass mit dieser Entwicklung auch das erste Auftreten einer analytischen Chemie im heutigen Sinne verbunden ist. Denn erst nachdem man im klaren war, dass die verschiedenen Stoffe den Produkten, die aus ihnen hergestellt sind (z. B. ihren Lösungen in Wasser oder Säuren), ganz bestimmte, von der Natur dieser Ausgangsstoffe abhängige Eigenschaften erteilen, konnte davon die Rede sein, ihr Vorhandensein mittelst solcher Eigenschaften zu erkennen.

Allerdings ist dieser wissenschaftliche Fortschritt zunächst nicht in reiner und allgemeiner Gestalt aufgefasst worden, was ja damals bei dem allgemeinen Jugendzustande der Wissenschaft noch gar nicht zu erwarten war, sondern er ist alsbald in die einigermassen willkürliche Form der Atom- oder Korpuskularhypothese geprägt worden, deren Anhänger auch Boyle war. Nimmt man an, dass die chemischen Verbindungen durch die Zusammenlegung der Atome der Elemente entstehen, so dass diese letzteren ihre „Natur" durch die Verbindung mit anderen nicht ändern, so muss man erwarten, dass man nur aus solchen zusammengesetzten Atomen, in denen die Atome bestimmter Elemente enthalten sind, diese für sich herstellen kann, und dass anderseits keine noch so willkürliche Änderung in dem gegenseitigen Verhältnis dieser elementaren Atome deren Natur und Anzahl verändern kann.

Wir erkennen hier den ersten Einfluss, welchen die hypothetischen Anschauungen über die Kon-

stitution der „Materie“, d. h. der mit Gewicht und Masse ausgestatteten Komplexe auf die Erkenntnis der in ihnen waltenden Gesetze gehabt hat. Die ganze spätere Entwicklung der chemischen Wissenschaft hat unter dem Zeichen dieser Anschauungen gestanden, und die Mehrzahl der hier tätigen Forscher hat sich immer wieder geweigert, auf das Hilfsmittel derartiger hypothetischer Annahmen zu verzichten, so zweifellos die unsichere Beschaffenheit dieser Denkmittel war. Die Anschaulichkeit dieser Hypothesen ist immer wieder von ihren Anhängern als ihr unersetzlicher Vorzug ins Feld geführt worden. Das heisst, dass diese Denkmittel auf Grund der alltäglichen geometrischen und mechanischen Erfahrungen leichter gehandhabt werden, als hypothesenfreie, aber darum auch entsprechend abstraktere Fassungen der gleichen Gesetzmässigkeiten. Doch erinnert dieser Grund an die Entwicklung, welche jeder von uns beispielsweise bezüglich des Zahlenrechnens durchmacht. Anfangs glaubt man auch die Veranschaulichung mittelst der Finger nicht entbehren zu können, und die des Schreibens nicht kundigen russischen Händler führen mittelst des anschaulichen Hilfsmittels ihres Rechenbrettes ziemlich verwickelte Rechnungen mit grosser Sicherheit und Schnelligkeit aus. Aber derjenige, welcher sich mit abstrakteren und allgemeineren Rechnungsarten vertraut gemacht hat, wird sich bei schwierigeren Aufgaben, und insbesondere neuen Problemen gegenüber schliesslich doch als der freiere und daher leistungsfähigere Arbeiter erweisen.

Auch eine wesentliche Schwierigkeit, welche der atomistischen Anschauung anhaftet, hat Boyle nicht übersehen. Wenn nämlich die Atome in ihren Verbindungen unverändert fortbestehen, so sollte man erwarten, dass die Eigenschaften der Verbindungen die Summen, bezw. die sachgemäss gebildeten Mittelwerte von den Eigenschaften der Elemente sein müssten. Dass Boyle diesen Schluss aus der von ihm angenommenen Hypothese gezogen hat, geht daraus hervor, dass er wiederholt sein Erstaunen über das gegenteilige Verhalten der wirklichen chemischen Vorgänge ausspricht. So wundert er sich beispielsweise darüber, dass die auffallenden Eigenschaften der Säuren und Basen verschwinden, wenn sie sich zu Salzen vereinigen.

Diese Schwierigkeit der Atomhypothese ist bis auf den heutigen Tag nicht überwunden worden, wenn wir uns inzwischen auch derart an den Widerspruch gewöhnt haben, dass wir ihn kaum mehr als solchen empfinden. Wir begnügen uns mit allgemeinen Betrachtungen, dass die Eigenschaften der Stoffe irgendwie mit veränderlichen Bewegungs- oder Schwingungsverhältnissen der Atome zusammenhangen mögen, und dass durch die Verbindung mehrerer Atome untereinander diese Bewegungen geändert werden. Aber zu irgendwelchen exakten oder allgemeinen Ergebnissen haben derartige Betrachtungen bisher nicht geführt. —

Gleichzeitig mit der Klärung und Feststellung des Begriffes Element erfolgte die des Begriffes Stoff. In der Aristotelischen Philosophie war Stoff oder

Materie das Indifferente, das je nach Umständen mit den verschiedensten, beliebigen Eigenschaften behaftet werden konnte. Durch die Feststellung, dass keineswegs jeder beliebige Stoff aus jedem beliebigen anderen hergestellt werden konnte, sondern dass dabei ganz bestimmte, beschränkte Verhältnisse obwalteten, ergab sich ein viel engerer Zusammenhang zwischen Stoff und Eigenschaft: die Art des Stoffes bedingt die Art der Eigenschaft.

Es besteht kein Zweifel, dass man die chemischen Spezies, die man seit vorgeschichtlicher Zeit zu unterscheiden begonnen hatte und deren Verschiedenheit man durch entsprechend verschiedene Namen festlegte, zunächst ebenso unbestimmt und unscharf aufgefasst hat, wie etwa die Spezies der Pflanzen und Tiere. Daher die grossen Schwierigkeiten, in der alten Literatur festzustellen, welche Stoffe unter den überlieferten Namen zu verstehen sind. Blei und Zinn sind beispielsweise noch von den Römern als wesentlich gleich angesehen und von Plinius als „schwarzes" und „weisses" Blei wie kleine Varietäten desselben Stoffes beschrieben worden.

Wie schwer es war, an gleichen Stoffen, die auf verschiedenem Wege hergestellt waren, ihre Gleichheit, und an ähnlichen Stoffen ihre Verschiedenheit zu erkennen, lehrt die Geschichte der alkalischen Karbonate. Bis in den Anfang des achtzehnten Jahrhunderts findet sich das Kaliumkarbonat mit verschiedenen Namen bezeichnet, je nachdem es aus Asche, aus Weinstein oder aus Salpeter her-

gestellt worden war. Umgekehrt waren bis dahin Pottasche und Soda wegen ihrer meist übereinstimmenden Reaktionen als nicht wesentlich verschieden angesehen worden. Erst Stahl bemerkt gelegentlich, dass im Kochsalz eine andere Basis enthalten zu sein scheine, als in der Pottasche, da die damit erhaltenen Salze gleicher Säuren verschiedene Kristallform und verschiedene Löslichkeit in Wasser aufweisen. Hier etwa haben wir also geschichtlich die Anfänge des allgemeinen Gedankens zu suchen, dass verschiedene Stoffe durch verschiedene Eigenschaften derart gekennzeichnet sind, dass bestimmte Werte der Eigenschaften sich stets in gleicher Weise und gleichem Betrage an gleichen Stoffen vorfinden, unabhängig von deren Darstellungsweise.

Allerdings fehlte noch viel an der Erkenntnis von der ganz bestimmten Beschaffenheit dieser Eigenschaften. Umgekehrt finden sich zahlreiche Zeugnisse dafür, dass je nach der Herstellungsweise Qualitätsunterschiede sogar bei elementaren Stoffen, wie Gold, Eisen, Zinn ebenso angenommen wurden, wie bei Brot, Wein und anderen willkürlich herstellbaren Produkten. Wann und wie dann die allgemeine Erkenntnis entstand, dass diese Verschiedenheiten der chemischen Substanzen von der Anwesenheit kleiner Mengen anderer Stoffe herrühren, und dass die Eigenschaften um so unabhängiger von der Herkunft werden, je vollständiger derartige fremde Stoffe beseitigt werden, scheint bisher noch nicht der Gegenstand einer eingehenden geschichtlichen Unter-

suchung gewesen zu sein. Jedenfalls war aber eine solche Erkenntnis am Ende des achtzehnten Jahrhunderts vorhanden. Denn um diese Zeit definierte die Mass- und Gewichtskommission der französischen Republik das Gramm als das Gewicht von einem Kubikzentimeter reinem Wasser bei + 4° C; die Mitglieder dieser Kommission waren also nicht im Zweifel, dass dieses Gewicht übereinstimmend gefunden werden würde, auf welche Weise man auch das reine Wasser hergestellt haben möge.

Die Entwicklung dieser Erkenntnis war gleichbedeutend mit der Entwicklung des Unterschiedes zwischen einer Lösung und einem reinen Stoffe. Allerdings ist auch noch heute diese Unterscheidung meist als halb unbewusster Bestandteil der chemischen Praxis vorhanden und die grundsätzliche Festlegung der entsprechenden Begriffsbildung gehört der neuesten Zeit an. Immerhin betrachtet aber seit mehr als einem halben Jahrhundert beispielsweise der Organiker sein neu entdecktes Präparat so lange als „unrein", als er noch eine Änderung des Siedepunkts beim gebrochenen Destillieren oder eine solche des Schmelzpunktes beim gebrochenen Kristallisieren beobachten kann. Dass aber derartige Veränderlichkeiten der Eigenschaften das spezifische Kennzeichen der Lösungen und ihre Unveränderlichkeit das der reinen Stoffe ist, findet man weniger oft und bestimmt ausgesprochen, als der Wichtigkeit der Sache wegen nötig wäre. Der Satz gehört zu den „selbstverständlichen", über welche man weiter nicht nachzudenken pflegt.

Doch diese Betrachtungen führen uns auf Gedankengänge, die der neuesten Zeit angehören. Ehe wir uns tiefer in sie versenken, sind noch einige andere Entwicklungslinien zu betrachten, welche die gegenwärtige Begriffsbildung über Elemente und Verbindungen eingeleitet haben. Es sind die Versuche, welche dahin zielen, die grundsätzlich erkannte gegenseitige Abhängigkeit der Stoffe voneinander bezüglich ihrer Darstellung und Umwandlung in Gestalt allgemeiner Gesetze festzustellen.

Der wichtigste Fortschritt in der Erkenntnis der gegenseitigen Zusammenhänge zwischen den Stoffen wurde durch die Aufstellung der Verbrennungstheorie gemacht. Die Erfahrung zeigte, dass man die Eigenschaft der Verbrennlichkeit durch stoffliche Reaktionen einem gegebenen Gebilde mitteilen und entziehen kann. Kohle, welche selbst verbrennlich ist, erteilt vielen Stoffen, insbesondere den „Metallkalken" die Eigenschaft, ihrerseits verbrennlich zu werden, was mit dem gleichzeitigen Auftreten der metallischen Eigenschaften verbunden ist. Die Kohle selbst verschwindet dabei oder vermindert sich. Entsprechend der überkommenen Gewohnheit, für bestimmte Eigenschaften einen stofflichen Träger zu suchen, wurde ein solcher angenommen und Phlogiston genannt. Wie bekannt, ist diese Lehre von J. J. Becher vorbereitet, von G. E. Stahl (1660 bis 1734) in allen ihren Zusammenhängen entwickelt worden, wodurch zum ersten Male ein rationelles System geschaffen

wurde, das einen grossen Teil der damals wichtigsten Stoffe zusammenfasste und ordnete.

Es ist gegenwärtig noch oft üblich, die Phlogistontheorie als einen unverständlichen Unsinn anzusehen, wenn sich auch dieser landläufigen Ansicht gegenüber bereits wichtige Stimmen geäussert haben, welche auf die grosse Bedeutung dieser Theorie hingewiesen haben. Zwar ist die gelegentlich ausgesprochene Idee, dass man im Phlogiston einen Vorläufer des Energiebegriffes zu erkennen habe, als zu weitgehend abzulehnen; doch hat diese Theorie die überaus wichtigen Begriffe der Oxydation und Reduktion in ihrer gegenseitigen Beziehung zum ersten Male klargestellt und dadurch dauernd für die Wissenschaft erobert. Es war von verhältnismässig geringer Bedeutung, dass die stoffliche Auffassung, die ja damals überhaupt noch recht unbestimmt war, zunächst nach der verkehrten Seite gelenkt wurde. Durch die tägliche Beobachtung des Verschwindens von brennendem Holz, Öl u. dergl. war die Vorstellung, dass beim Verbrennen etwas fortgeht, auch erfahrungsmässig die näherliegende. Das Wesentliche ist die Erkenntnis, dass es sich hier um allgemeine und gegensätzliche Vorgänge, Verbrennung und Wiederherstellung oder Oxydation und Reduktion handelt, und diese Erkenntnis ist in der Phlogistontheorie auf das glücklichste zum Ausdrucke gebracht. Dass dies auch von den Zeitgenossen so aufgefasst wurde, ergibt sich aus der Tatsache, dass die beiden Entdecker des Sauerstoffs, Scheele und Priestley, welche beide ganz und gar

experimentelle Forscher waren, ihr Leben lang der Phlogistontheorie anhingen, in dieser also einen sie vollständig befriedigenden Führer für ihre experimentellen Arbeiten gefunden hatten.

Erst als bei der weiteren Entwicklung der Wissenschaft auch die Gewichtsverhältnisse der sich gegenseitig umwandelnden Stoffen untersucht wurden, ergab sich eine grosse Schwierigkeit für die Phlogistontheorie. In dieser war angenommen worden, dass die Metallkalke die einfacheren Stoffe seien und durch ihre Verbindung mit Phlogiston in die Metalle übergehen; werden diese ihre Phlogistons wieder beraubt, so verwandeln sie sich in die Kalke zurück. Nun stellte sich aber heraus, dass die Metallkalke mehr wiegen, als die Metalle, aus denen man sie erhalten hat. Dies war schon vor 1669 von Mayow festgestellt und auf die Verbindung der Metalle mit einem „Spiritus nitro-aereus“ oder einem aus Salpeter erhältlichen Gase gedeutet worden, doch waren die Versuche und Betrachtungen dieses jung gestorbenen Forschers unbeachtet geblieben. Nachdem Scheele und Priestley den Sauerstoff hergestellt und seine Eigenschaften beschrieben hatten, konnte gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts Lavoisier die nötige Umkehrung des Grundgedanken der Phlogistontheorie vornehmen und die Verkalkung als Verbindung mit Sauerstoff, die Metallisierung als Verlust des Sauerstoffs deuten. Ebenso zeigte Lavoisier, dass auch bei der Verbrennung nichtmetallischer Stoffe, wie Schwefel und Phosphor, eine Gewichtsvermehrung eintritt und konnte damit

die Allgemeinheit seiner Verbrennungstheorie nachweisen.

So erheblich dieser Fortschritt genannt werden muss, so hat man doch seine Bedeutung meist übertrieben. Denn das eigentlich Wesentliche, die Systematik der Verbrennungsreaktionen war bereits durch die Phlogistontheorie geleistet worden, und es war jetzt nur nötig, die Betrachtungen einfach symmetrisch umzukehren, soweit sie sich auf die Auffassung von Zusammensetzung und Zerlegung bezogen. Allerdings erfordert es ein beträchtliches Mass von geistiger Freiheit, die Möglichkeit einer solchen Umkehrung einer gewohnten Anschauung gegenüber zu erkennen, und diesen Ruhm hat Lavoisier reichlich verdient. Ausserdem hat er im Verein mit einigen Zeit- und Fachgenossen alsbald eine der neuen Auffassung entsprechenden Systematik und Nomenklatur ausgearbeitet und durch seinen methodischen Scharfsinn sehr zur schnellen Verbreitung derselben beigetragen.

Lavoisiers Tabelle der chemischen Elemente hat zwar mit der heutigen im ganzen grosse Ähnlichkeit (abgesehen natürlich von den inzwischen entdeckten neuen Elementen), sie enthält aber als Überrest der älteren Anschauungen ausser den wägbaren Elementen an ihrer Spitze noch die „unwägbaren Elemente", den Wärmestoff und den Lichtstoff. So betrachtete Lavoisier z. B. den Sauerstoff, wie wir ihn als Gas kennen, nicht eigentlich als das Element, sondern als eine Verbindung des elementaren Sauerstoffs mit dem Wärmestoff, wie er denn

alle Gase als Verbindungen einfacherer Substanzen mit dem Wärmestoff ansah.

Diese Ansichten sind inzwischen verlassen worden, doch enthalten sie einen sehr beachtenswerten Bestandteil von höchst modernem Charakter, nämlich die Berücksichtigung der vorhandenen Energieverhältnisse. Da alle Stoffe, wenn sie in Gasgestalt übergehen, dabei eine beträchtliche Menge Energie aufnehmen müssen, so ist es sachgemäss, auf diese regelmässige Tatsache irgendwie hinzuweisen; die heutige Chemie hat in ihren Formelzeichen noch kein einfaches Mittel für solche Zwecke entwickelt.

Sehr bemerkenswert ist hierbei eine psychologische Erscheinung, die sich trotz ihrer unerwarteten Beschaffenheit als eine ganz allgemeine Eigentümlichkeit bei erheblichen Fortschritten der Wissenschaft nachweisen lässt. Lavoisier war zu der Aufstellung seiner Verbrennungstheorie durch die Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse geführt worden. Wenn er auch nicht als der unbedingt Erste das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes aufgestellt hat, demzufolge durch keinen physikalischen oder chemischen Vorgang das Gewicht eines abgeschlossenen, d. h. gegen Zutritt fremder und Verlust eigener wägbarer Stoffe geschützten Gebildes geändert werden kann, so ist er doch der, welcher die ausserordentliche Bedeutung dieses Gesetzes für die Beurteilung chemischer Verhältnisse klar erkannt hat; beruht doch seine ganze Bekämpfung der Phlogistontheorie auf der Unvereinbarkeit dieser Theorie mit jenem Gesetze. Anderseits beruht La-

voisiers Begriff des chemischen Elements ganz und gar auf der Anwendung des gleichen Gesetzes: ein Element ist ein Stoff, der nicht in einfachere Stoffe zerlegt werden kann. Wie aber erkennt man, dass ein Stoff B, den man durch chemische Prozesse aus einem Stoffe A erhalten kann, einfacher oder zusammengesetzter ist, als dieser? Eben nur dadurch, dass ein einfacher Stoff nur solche chemische Produkte geben kann, die mehr wiegen, als er, während jedes der Produkte aus einem zusammengesetzten Stoffe weniger wiegt, wenn es einfacher ist. Wenn A bei allen Umwandlungen sein Gewicht vermehrt, so ist es ein Element. Also gehört das Gewicht durchaus zum Begriffe eines Elements. Und dennoch führt der Schöpfer dieses Begriffes neben den wägbaren Elementen unwägbare ein und bringt sich so selbst in einen unmittelbaren Widerspruch mit seiner eigenen Gedankenbildung!

So wunderlich, ja unmöglich derartiges aussieht so ist es doch eine immer wiederkehrende Erscheinung. Es zeigt sich immer wieder, und wir werden später noch einige Male Gelegenheit haben, diese Beobachtung zu wiederholen, dass gerade der aller letzte Schritt, durch welchen der neue Gedanke zur vollständigen Abrundung und zum vollständigen Gegensatz gegen den alten Gedanken gelangen würde, von dem Schöpfer dieses neuen Gedankens meist vergessen, übersehen oder vernachlässigt wird. Es sieht so aus, als wäre die Anstrengung bei der ersten Ausarbeitung eines solchen neuen Gedankens so gross, dass der Erzeuger keine Kraft mehr übrig

behält, um auch noch die letzten Unebenheiten und Anhängsel fortzunehmen, und so bleibt gerade aus dem Gedankenkreise, der durch den neuen Fortschritt beseitigt werden soll, Überreste nach, von denen man später nicht verstehen kann, wie sie der grosse Reformator hat übersehen können.

Als einen solchen Überrest aus der durch Lavoisier überwundenen qualitativen Elementenlehre hat man also dies atavistische Auftreten der unwägbaren Elemente in Lavoisiers Tabelle anzusehen. Diese haben dann weiter ihr theoretisches Dasein bis in das neunzehnte Jahrhundert, z. B. in den ersten Auflagen des Handbuches der Chemie von Gmelin, gefristet. Beseitigt hat diese Reste stillschweigend aber endgültig J. J. Berzelius, der sie in seinem System nicht unterbringen konnte, weil ihnen keine Atom- oder Verbindungsgewichte zukommen. Doch hierdurch werden wir in eine Gedankenreihe geführt, die uns erst bei späterer Gelegenheit zu beschäftigen hat.

Im übrigen ist durch Lavoisier derjenige Begriff des chemischen Elements eingeführt worden, der seitdem über ein Jahrhundert unverändert geherrscht hat. Wenn wir uns auf den rein erfahrungsmässigen Standpunkt stellen, so ist hiernach ein Element als ein solcher Stoff bestimmt, der bei allen chemischen Änderungen, die er erfahren mag, sein Gewicht stets vermehrt.*)

*) Wenn man vorsichtig sein will, so kann man hinzufügen: oder unverändert beibehält. Hiermit sind auch die allotropen

Die bemerkenswerteste Eigentümlichkeit dieser Definition ist, dass sie keine absolute Kennzeichnung eines Elements gibt, denn wenn auch bisher für einen Stoff nur chemische Umwandlungen unter Gewichtsvermehrung oder Verbindung bekannt gewesen sind, so ist dadurch nicht ausgeschlossen, dass neue Hilfsmittel auch eine Umwandlung unter Bildung eines weniger wiegenden Produktes (neben einem oder mehreren anderen Produkten) oder Zerlegung ergeben könnten. So hat Lavoisier sowohl die Alkalien wie die Metalle als vorläufige Elemente angesehen, deren künftige Zerlegung er für wahrscheinlich hielt. Bei den Alkalien hat sich diese Vermutung bald bestätigt, bei den Metallen dagegen nicht. —

Auf einem anderen Wege gelangt man zu einer Definition der Elemente, wenn man die vorher abgebrochene Gedankenreihe durchführt, welche auf dem Unterschiede zwischen einem reinen Stoffe und einer Lösung beruht. Hier sind es wesentlich Arbeiten der neueren Zeit, durch welche die erforderlichen Begriffe festgestellt worden sind.

Der Hauptbegriff, der hier in Anwendung kommt, ist der der Phase. Unter einer Phase versteht man einen solchen Anteil eines körperlichen Gebildes, der überall gleiche spezifische Eigenschaften hat. Der Begriff der Phase fasst somit den des reinen Stoffes und den der Lösung zusammen. Eine

---

Zustandsänderungen der Elemente, z. B. die Umwandlung des weissen Phosphors in roten, gedeckt.

gesättigte Salzlösung, auf deren Boden sich ungelöstes Salz befindet, ist beispielsweise ein Gebilde aus zwei Phasen: die Lösung ist die eine, und das feste Salz die andere. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Phase eine zusammenhängende Masse bildet oder aus beliebig vielen Teilchen, Körnern oder Tropfen besteht; jeder Teil, in welchem man dieselben Eigenschaften antrifft, gehört zu derselben Phase. Deshalb besteht Wasser, in welchem Eisstücke schwimmen, aus zwei Phasen. Der Chemiker wird geneigt sein, den Unterschied zu übersehen, da Wasser und Eis „derselbe" Stoff sind. Doch hat das Eis eine andere Dichte, als das flüssige Wasser, es hat eine andere Formart, eine andere spezifische Wärme usw., es muss also gemäss der oben gegebenen Definition als eine andere Phase angesehen werden. Dagegen stellt ein Glas Tee mit Rum, das der Chemiker als ein sehr zusammengesetztes Gebilde ansieht, nur eine einzige Phase dar, denn diese Flüssigkeit besitzt (vorausgesetzt, dass man sie gut umgerührt hat) überall die gleichen Eigenschaften.

Der Begriff der Phase, dessen Einführung wir Willard Gibbs (1839 bis 1902) verdanken, gibt uns nun das Mittel, den Unterschied zwischen einem reinen Stoffe und einer Lösung ganz unabhängig von allen Vorstellungen über chemische Verbindungen und Zersetzungen zu definieren. Im allgemeinen können wir nämlich durch Änderung von Druck oder Temperatur bewirken, dass eine gegebene Phase eine andere zu bilden beginnt. So können wir Wasser durch Erniedrigung der Temperatur zur Eisbildung

veranlassen, durch Verminderung des Druckes zur Dampfbildung, und beobachten in beiden Fällen die Entstehung einer neuen Phase. Es gibt nun im allgemeinen je ein ganz bestimmtes Wertpaar von Druck und Temperatur, bei welchen diese zweite Phase neben der ersten bestehen kann, wie der Erstarrungspunkt oder Siedepunkt des Wassers bei Atmosphärendruck. Durch Zu- oder Abführung von Wärme sowie durch Veränderung des Volumens kann man nun die frühere Phase allmählich in die neue überführen. Hierbei sind zwei Fälle möglich. Entweder die Überführung gelingt vollständig unter konstanten Umständen von Druck und Temperatur, oder wir müssen eine dieser Grössen beständig ändern, während wir die Umwandlung bewerkstelligen. Eine Phase der ersten Art nennen wir einen reinen Stoff, eine solche der zweiten nennen wir eine Lösung. So geht reines Wasser bei konstanter Temperatur, nämlich 0°, in Eis über (wobei der Druck gleichfalls konstant bleiben muss), während Meerwasser immer mehr und mehr abgekühlt werden muss, wenn eine zunehmende Ausscheidung von Eis bewerkstelligt werden soll. Ebenso bleibt der Siedepunkt (z. B. unter Atmosphärendruck) von reinem Wasser konstant bis zum Versieden des letzten Tropfens, während der des Seewassers um so höher steigt, je mehr Wasser bereits verdampft ist. Hiermit ist ein anderer, wichtiger Umstand verbunden. Der Rückstand vom teilweisen Versieden reinen Wassers hat dieselben Eigenschaften beibehalten, die der ursprüngliche Stoff besass, denn er hat ja z. B. nach

der Definition seinen Siedepunkt nicht geändert. Deshalb ist auch das, was als Dampf fortgegangen ist, nach dem Verdichten gleichfalls reines Wasser mit denselben Eigenschaften, denn wenn ein anderer Stoff fortgegangen wäre, könnte der Rückstand nicht unverändert geblieben sein. Solche Phasenumwandlungen, die durchgeführt werden können, ohne dass der Rückstand und die neue Phase ihre Eigenschaften verändern, nennt man hylotrop. Reine Stoffe sind durch hylotrope Umwandlungen gekennzeichnet, Lösungen zeigen dagegen keine hylotrope Umwandlung.

Nun ist es zweitens eine allgemeine Erfahrung, dass Lösungen sich dadurch, dass man sie teilweise in andere Phasen verwandelt und diese nach der Abtrennung in gleicher Weise behandelt, schliesslich in zwei oder mehr reine Stoffe überführen lassen. Man nennt dies Verfahren je nach der Art der Phasen, die hierbei in Betracht kommen, gebrochene Destillation, bezw. Kristallisation, und es ist wohlbekannt, dass alle chemischen Trennungs- und Reinigungsoperationen auf solche Phasentrennungen herauskommen. Denkt man alle Körper, die man in der Natur findet, zunächst, soweit sie mechanische Gemenge sind, nach ihren Eigenschaften in die vorhandenen gleichteiligen oder homogenen Phasen getrennt, und diese Phasen, sofern sie Lösungen sind, in die entsprechenden reinen Stoffe („ihre „Bestandteile") geschieden, so hat man schliesslich lauter reine Stoffe vor sich.

Ein reiner Stoff bleibt aber nicht bei allen

Drucken und Temperaturen ein solcher. Quecksilberoxyd hat z. B. unter gewöhnlichen Umständen alle Eigenschaften eines reinen Stoffes; erhitzt man es aber auf 400°, so verwandelt es sich in ein Gas, das sich wie eine Lösung verhält: beim Abkühlen scheidet es flüssiges Quecksilber aus, und es bleibt gasförmiger Sauerstoff übrig, d. h. aus der homogenen Gasphase werden unter stetiger Veränderung des Gasrückstandes zwei, eine flüssige und eine gasförmige. Diese Umwandlung ist also nicht hylotrop. So ist also Quecksilberoxyd ein Körper, der sich je nach Temperatur und Druck wie ein reiner Stoff oder wie eine Lösung verhält. Da eine jede Lösung immer in mindestens zwei Bestandteile geschieden werden kann, so nennt man in etwas übertragener Bedeutung einen solchen reinen Stoff, der unter bestimmten Umständen in eine Lösung übergeht, einen zusammengesetzten Stoff.

An den erhaltenen Bestandteilen, dem Quecksilber wie dem Sauerstoff, kann man wieder versuchen, ob man durch passende Änderung von Druck und Temperatur diese reinen Stoffe in Lösungen verwandeln kann. Dies gelingt bei beiden nicht; man nennt sie daher Elemente. Hier gelangen wir zu einer neuen Definition der Elemente: sie sind solche Stoffe, die bei allen Änderungen des Druckes oder der Temperatur nur hylotrope Umwandlungen zeigen.

Nun gibt es ausser Druck und Temperatur noch andere Faktoren, durch welche chemische Vorgänge hervorgerufen werden; ganz allgemein bewirkt Ener-

giezu- und -abfuhr in irgendwelcher Gestalt in geeigneten Fällen derartige Umwandlungen von reinen Stoffen in Lösungen oder Gemenge. Wir müssen also die Definition dahin erweitern; **Elemente sind solche reine Stoffe, welche unter allen Energiebeeinflussungen nur hylotrope Umwandlungen erfahren.**

Beide Definitionen kommen, wie aus den obigen Darlegungen hervorgeht, praktisch auf dasselbe hinaus. Die zweite ist aber viel allgemeiner und unabhängiger von stillschweigenden Voraussetzungen. Denn die Frage, ob aus irgendeinem Stoff ein anderer entstanden ist, muss bei der ersten Definition beantwortet werden, und eine klare Antwort kann ohne die Feststellung des begrifflichen Unterscheides zwischen reinem Stoff und Lösung gar nicht gegeben werden. So zeigt sich auch in dieser Entwicklung wie in jeder anderen, die wir in der Geschichte der Wissenschaft antreffen, die allgemeine Gültigkeit des Erfahrungssatzes: **auf das Einfachste kommt man immer erst zuletzt.**

Während die eben betrachteten Verschiedenheiten nur solche formaler oder methodischer Natur sind und sachliche Änderungen des Elementenbegriffs nicht erfordern, ist in neuester Zeit eine Entdeckung gemacht worden, welche eine tiefgehende Umwälzung an dieser scheinbar sichersten und ruhigsten Stelle der Wissenschaft bedingen wird. Sie hängt mit dem wunderbaren Stoffe Radium zusammen, dessen Entdeckung durch das Ehepaar Curie den Ausgangspunkt für ein ganz neues Kapitel der

Wissenschaft gebildet hat. Radium ist ein Element, ähnlich dem Baryum und bildet ganz ähnliche Verbindungen wie dieses. Auch widersteht es allen Versuchen, es zu zerlegen und verhält sich bezüglich aller gewöhnlicher Eigenschaften so vollkommen den anderen Elementen ähnlich, dass man ihm in der Tabelle der chemischen Elemente einen ganz bestimmten Platz hat anweisen können, der bis zu seiner Entdeckung offen gelassen war, weil man mit Bestimmtheit erwartete, dass ein entsprechendes Element früher oder später entdeckt werden würde.

Nur in einer Hauptsache verhält sich das Radium und alle seine Verbindungen wesentlich anders, als die anderen Elemente. Es verletzt anscheinend beständig das Gesetz von der Erhaltung der Energie, denn es entwickelt unaufhörlich Energien verschiedener Art. Insbesondere sendet es eigentümliche Strahlen aus, welche die photographische Platte verändern und die Luft elektrisch leitend machen; ausserdem entwickelt es beständig Wärme, so dass seine Temperatur dauernd höher ist, als die seiner Umgebung. So drohte die Existenz dieses Stoffes das Grundgesetz der Naturwissenschaften umzuwerfen und man konnte sich eine Zukunft träumen, wo ein aus Radiumziegeln gebauter Ofen unaufhörlich und unverbraucht unsere Zimmer heizen und vielleicht gar unsere Maschinen treiben könnte. Dass wegen der Seltenheit des Radiums die aus diesem zu gewinnende Energie zunächst viel zu teuer ausfallen müsste, imponiert dem modernen Techniker

nicht als Hindernis; er sucht dann eben nach neuen Quellen des Radiums, die eine wohlfeilere Gewinnung gestatten.

Das Rätsel fand schliesslich eine Lösung, oder genauer den Anfang einer Lösung, welche das eine Fundamentalgesetz zu retten gestattete, aber allerdings nur unter Opferung eines anderen Gesetzes von fast gleicher Allgemeinheit. Offenbar konnte nämlich das Energiegesetz aufrecht erhalten werden, wenn man nachweisen konnte, dass das Radium durch die beständige Bildung und Aussendung von Energie eine proportionale Veränderung erleidet. Dass eine Zustandsänderung ganz allgemein mit einer Änderung der Energie verbunden ist, ist ja eine tägliche Erfahrung. Nun aber verlor das Radium trotz seiner beständigen Tätigkeit nichts an Gewicht und änderte auch seine Eigenschaften, insbesondere seine Ausstrahlungsfähigkeit für diese Energien, nicht in messbarer Weise. Dieser Ausweg schien daher verschlossen.

Da entdeckte William Ramsay, dass in einer zugeschmolzenen Glasröhre, die eine Kleinigkeit einer Radiumverbindung enthielt, sich nach einiger Zeit Spuren eines anderen Elements, Helium, zeigten. Das Helium war ihm wohlbekannt, hatte er es doch selbst einige Jahre vorher entdeckt und eingehend studiert. Es hat glücklicherweise die Eigenschaft, schon in sehr kleinen Mengen ein charakteristisches Spektrum mittels einer elektrischen Entladung zu geben, und so konnte es bereits erkannt werden, als seine Menge noch unwägbar klein war.

Immer wieder, wenn das Helium aus der Röhre entfernt worden war, fand es sich nach einiger Zeit wieder ein, so dass nichts übrig blieb als der Schluss, dass hier Radium sich in Helium, ein Element in ein anderes umwandelt.

Hier haben wir also eine wahre Transmutation von ganz derselben Beschaffenheit, wie sie die Alchimisten vergeblich auszuführen gesucht hatten. Das Gesetz von der Erhaltung der Elemente ist somit nicht unter allen Umständen gültig und muss eingeschränkt werden. Ganz überraschend kommt dieser Schluss allerdings nicht denen, welche sich mit der allgemeinen Systematisierung und Klassifikation der Naturgesetze beschäftigt haben. Diesen zeigt sich das Gesetz von der Erhaltung der Elemente als zu einer Gruppe von „Erhaltungsgesetzen“ gehörig, aus welcher bereits andere Glieder sich als nicht unerschütterlich erwiesen haben. Die Grössen*), von denen diese Gesetze handeln, pflegen sich allerdings bei den meisten Vorgängen zu erhalten, doch sind überall Ausnahmen teils nachgewiesen, teils wahrscheinlich, die auf ein noch allgemeineres Transformationsgesetz dieser Grössen hindeuten, das allerdings bisher noch nicht aufgefunden und ausgesprochen worden ist.

In neuester Zeit hat Ramsay noch weitere wunderbare Tatsachen festgestellt. Wird das gasförmige Produkt, das aus Radium zunächst entsteht,

*) Es sind dies die Kapazitätsgrössen der verschiedenen Energiearten.

die „Emanation", für sich aufbewahrt, so gibt es, wie erwähnt, Helium. Wird es dagegen mit Wasser in Berührung gehalten, so bildet sich ein anderes gasförmiges Element, Neon, und bei Anwesenheit von Kupfer- oder Silbersalzen entsteht ein drittes, Argon. Gleichzeitig finden sich andere, neugebildete Elemente in den Lösungen. Wir stehen hier vor einer fundamentalen Umgestaltung unserer Vorstellung von den bisherigen Elementen.

Ferner liegt noch eine Merkwürdigkeit vor. Wir kennen die chemischen Umwandlungen im allgemeinen jetzt viel genauer, als etwa noch vor zwanzig Jahren; insbesondere sind die Gesetze erforscht, welche die Geschwindigkeit dieser Vorgänge beschreiben. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Radium seine Umwandlungen bewerkstelligt, ist aber von ganz anderer Beschaffenheit, als die bisher bekannten. Während diese nämlich höchst veränderlich sind, kennen wir überhaupt noch kein Mittel, die Geschwindigkeit beim Radium zu beeinflussen. Majestätisch wie eine einsame Sonne vollzieht dieses Element seine Umwandlung. Gleichgültig, in welche Verbindung wir es bringen, gleichgültig gegen beliebige Änderungen des Druckes und der Temperatur, gibt es uns eine natürliche oder absolute Zeitkonstante, so dass es uns als eine Uhr dienen könnte, welche keiner Störung irgendwelcher Art ausgesetzt wäre. Allerdings ist dies nur das erste rohe Ergebnis der Beobachtungen, an denen noch zahllose Besonderheiten aufzuklären sind. Aber man sieht aus dieser Betrachtung, welche fundamentale Wendung in der

Wissenschaft dieser Fortschritt über den alten Begriff des Elements hinaus bedingen wird.

So schliesst dieser erste Querschnitt durch die Geschichte der Chemie die ältesten wissenschaftlichen Gedankenbildungen mit den neuesten Fortschritten unserer Wissenschaft zusammen und gibt eine lebendige Anschauung von dem organischen Zusammenhange, der alle ihre Teile zu einem grossen Ganzen verbindet.

Zweite Vorlesung.

Verbindungsgewichte und Atome.

Die von Lavoisier eingeführte quantitative Betrachtungsweise der chemischen Vorgänge hatte sehr bald nach ihrer ersten Entwicklung eine ziemlich scharfe Probe zu bestehen, aus der sie siegreich hervorging. Es handelte sich um die Frage nach der Beständigkeit in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen in bezug auf ihre Elemente.

Zwar kann man, wenn man will, diese Frage von vornherein aus dem Begriff der chemischen Verbindung als eines bestimmten Stoffes von bestimmten Eigenschaften in solchem Sinne beantworten, dass deshalb auch die Zusammensetzung notwendig bestimmt sein muss. Denn im allgemeinen sind alle Eigenschaften Funktionen der Zusammensetzung und ändern sich mit dieser; es gibt in der Tat nicht zwei Stoffe von verschiedener Zusammensetzung, die auch nur in bezug auf einige wenige Eigenschaften übereinstimmten. Eine Übereinstimmung in bezug auf eine einzige Eigenschaft kann man allerdings erzwingen; wenn man z. B. zwei Stoffe von naheliegender Dichte auswählt und den dichteren soweit erwärmt, bis er gerade ebenso dicht geworden ist

wie der andere, so kann man eine solche Aufgabe mit beliebiger Annäherung lösen. Aber dann besteht diese Gleichheit der Dichte bei verschiedenen Temperaturen. Ebenso kann man Gleichheit bei verschiedenen Drucken herstellen. Gleichheit unter gleichen äusseren Bedingungen kann man aber nicht beliebig herstellen, und insofern sind auch die einzelnen Eigenschaften aller Stoffe voneinander verschieden.

Findet man umgekehrt dagegen zwei Körper mit übereinstimmenden Eigenschaften, die somit im chemischen Sinne als gleich anzusehen sind, so kann auch ihre Zusammensetzung nicht verschieden sein. Denn wäre sie verschieden, so hätten wir den eben ausgeschlossenen Fall, dass ihre Eigenschaften von ihrer Zusammensetzung nicht abhängig wären, dass mit anderen Worten die Zusammensetzung sich ändern kann, ohne dass sich die Eigenschaften ändern.

Dass vor einem Jahrhundert dieser naheliegende Schluss nicht gezogen wurde, bezeugt, wie wenig damals das Gesetz von der Bestimmtheit der Eigenschaften der Stoffe in das Bewusstsein der Chemiker übergegangen war. Ja, einer der hervorragendsten Forscher jener Zeit, ein Mann, dessen Gedanken uns auf anderem Gebiete als führend begegnen werden, Claude Louis Berthollet (1748 bis 1822), hat ihn ausdrücklich in Abrede gestellt, und die Verschiedenheit der Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen als eine allgemeine Eigenschaft der chemischen Verbindungen angesehen.

Berthollet ist zu dieser Ansicht teils auf experi-

mentellem, teils auf theoretischem Wege gekommen; auch wird man ihm nicht Unrecht tun, wenn man annimmt, dass die theoretischen Gründe ihm bei weitem als die wichtigeren erschienen. Wir werden später auf seinen Anschauungen tiefer einzugehen haben; hier sei nur soviel von ihnen erwähnt, als für das Verständnis der vorliegenden Angelegenheit erforderlich ist.

Berthollets Hauptproblem war das der chemischen Verwandtschaft oder die Frage nach den Gesetzen, denen die chemischen Vorgänge unterliegen. Die Tatsache der „Verdrängung" eines Stoffes aus seiner Verbindung durch einen anderen war den Chemikern aus den präparativen Erfahrungen geläufig; um beispielsweise Salpetersäure herzustellen, mussten sie diese aus ihrer Verbindung, dem Salpeter, durch eine „stärkere" Säure, die Schwefelsäure, verdrängen. Somit wurden die verschiedenen Stoffe als mit verschiedenen Kräften ausgestattet angesehen, und wenn sie aufeinander wirkten, so behielten die stärksten die Oberhand und die schwächeren mussten weichen. Diese Anschauungen sind im letzten Viertel des achtzehnten Jahrhunderts von Torbern Bergmann, einem schwedischen Chemiker, in ein System gebracht worden, und waren allgemein angenommen.

Nun zeigte Berthollet im Gegensatze dazu, dass die Stoffe sich keineswegs diesem einfachen Schema gemäss verhalten. Ist A starker als B, so müsste B aus seiner Verbindung stets durch A ausgetrieben werden, und anderseits konnte B dem A

in seiner Verbindung nichts anhaben. Von zwei entgegengesetzten Reaktionen sollte also immer nur eine möglich sein, die andere war unmöglich. Berthollet wies aber nach, dass zahlreiche Reaktionen sich umkehren lassen. Kalk entzieht einer Lösung von Kaliumkarbonat die Kohlensäure und bildet Ätzkali neben Kalziumkarbonat; Kalk ist also der Kohlensäure gegenüber stärker als Kali. Wenn man aber Kalziumkarbonat mit einer sehr konzentrierten Lösung von Ätzkali kocht, so wird umgekehrt Ätzkalk und Kaliumkarbonat gebildet; es sind also beide entgegengesetzten Reaktionen möglich.

Durch diese und andere Tatsachen wurde daher Berthollet zu der Auffassung geführt, dass bei dem chemischen Wettbewerb alle beteiligten Stoffe ihr Verbindungsbestreben befriedigen können, aber alle nur teilweise; es stellt sich ein Gleichgewicht her, bei welchem jeder mögliche Stoff vorhanden ist, nur in verschiedenen Mengen. Ich will gleich erwähnen, dass dies in bestimmtem Sinne auch das Ergebnis der heutigen Wissenschaft ist, und wir werden später diese Anschauungen Berthollets eingehend kennen lernen.

Diese allgemeine Auffassung, dass kein chemischer Vorgang absolut zu Ende geht, bringt dann notwendig auch den Schluss mit sich, dass es reine Stoffe im strengen Sinne nicht gibt, da bei der Entstehung eines jeden Stoffes auch alle anderen möglichen mitentstehen müssen. Es wird von den Bedingungen der Bildung abhängen, in welchem Verhältnisse die anderen möglichen Stoffe zugegen

sein werden, und daraus folgt notwendig dass alle unsere Präparate Gemenge von wechselnder Zusammensetzung sind.

Ich wiederhole nochmals, dass Berthollet vom modernen Standpunkte aus vollkommen recht hatte; er machte nur einen grossen Fehler bei der Anwendung seiner richtigen Gedanken. Er nahm an, dass diese Unbestimmtheit der Zusammensetzung stets so gross sei, dass sie auch durch die Analyse nachgewiesen werden kann. Hierzu hatte er kein Recht, er hätte vielmehr die Erfahrung zu befragen, innerhalb welcher Grenzen sich diese allgemeine Unbestimmtheit betätigt, und die Erfahrung hätte ihm gesagt, dass die präparative Kunst seiner Zeit längst über Mittel verfugte, die zusammengesetzten Stoffe so konstant herzustellen, dass die analytische Kunst der Zeit bei weitem nicht ausreichte, um etwaige Verschiedenheiten nachzuweisen.

Tatsächlich hat nun aber Berthollet sich dies nicht selbst gesagt, sondern er hat es sich von einem anderen Chemiker seiner Zeit sagen lassen müssen, von Joseph Louis Proust (1755 bis 1826). Dieser war im Gegensatz zu Berthollet von keiner theoretischen Vorstellung beeinflusst, sondern analysierte so gut er konnte natürliche und künstliche Stoffe von bestimmten Eigenschaften. Das Ergebnis war, dass er keinen Unterschied der Zusammensetzung finden konnte, der etwa mit der Herstellung oder dem Fundorte seiner Stoffe im Zusammenhange gestanden hätte; lag „derselbe" Stoff vor, der durch

das Vorhandensein gleicher physikalischer Eigenschaften gekennzeichnet war, so ergab auch die Analyse die gleichen Elemente in gleichem Gewichtsverhältnis.

Was die von Berthollet angeführten Fälle, z. B. bei den Eisenoxyden von verschiedenen Eisengehalt anlangt, so zeigte Proust, dass es sich um willkürliche Gemenge aus zwei Stoffen von bestimmter Zusammensetzung handelt. Das allgemeine Ergebnis war also, dass die „reinen" Stoffe konstant zusammengesetzt sind, und dass die nicht konstant zusammengesetzten Präparate als Gemenge aus reinen Stoffen aufgefasst werden können. Hierdurch wurde das „Gesetz der konstanten Proportionen" festgestellt; gleichzeitig trat der Begriff des reinen Stoffes oder des Stoffes im chemischen Sinne in besonders scharfer Weise hervor, indem die Gemenge (zu denen auch die Lösungen gerechnet wurden) als willkürliche und zufällige Produkte von der chemischen Untersuchung ausgeschaltet wurden. Später wurden die heterogenen oder ungleichteiligen mechanischen Gemenge von den Lösungen, welche homogen oder gleichteilig sind, schärfer unterschieden, und man findet sie gelegentlich als Verbindungen nach wechselnden Verhältnissen den Verbindungen nach konstanten Verhältnissen oder den Stoffen im eigentlichen Sinne entgegengesetzt. Erst der neuesten Zeit ist es vorbehalten geblieben, der Chemie der Lösungen eine sorgfältigere Aufmerksamkeit zuzuwenden, und es hat sich alsbald erwiesen, dass auch aus

diesem Boden der Wissenschaft reiche Schätze zugeführt werden können.

Noch einmal später hat ein anderes analytisches Genie, J. S. Stas (1813 bis 1878), wiederum auf Grund eines Zweifels, der an der genauen Gültigkeit dieses Gesetzes ausgesprochen wurde, mit allen Mitteln der neueren Messkunst eine erneute Prüfung vorgenommen und das Gesetz der konstanten Proportionen bestätigt gefunden. Er bediente sich für diese Untersuchung des Chlorammoniums als eines Stoffes, der bereits an der Grenze der beständigen Verbindungen steht und bestimmte nach der sehr genauen Methode der Silbertitrierung das Verhältnis zwischen der Menge des Chlorammoniums und der des zu seiner vollständigen Fällung erforderlichen Silbers. Obwohl die verschiedenen Proben des Chlorammoniums auf die denkbar verschiedenste Weise hergestellt und behandelt worden waren, konnten doch keine entsprechenden Verschiedenheiten jenes analytischen Verhältnisses gefunden werden und das Gesetz von der konstanten chemischen Zusammensetzung eines gegebenen Stoffes, unabhängig von seiner Vorgeschichte, bestätigte sich innerhalb der sehr engen Fehlergrenzen dieser ungemein sorgsam angestellten Messungen. —

Eine andere Reihe von Entdeckungen, welche der gesamten wissenschaftlichen Chemie die quantitativen Grundlagen gegeben haben, begann um eine Zeit, die der Hauptsache nach noch hinter der eben geschilderten zurückliegt. Im Gegensatze zu dem Gesetz von den konstanten Proportionen, dessen Ent-

wicklung eine allmähliche war, so dass man seinen Ursprung nicht deutlich erkennen kann, handelt es sich hier um eine zeitlich und persönlich genau bestimmte Entdeckung. Sie hat allerdings insofern das Schicksal eines jeden erheblichen neuen Gedankens erfahren, dass sie nicht alsbald nach ihrer Veröffentlichung die allgemeine Aufmerksamkeit erregte und die Anerkennung fand, welche sie verdiente. Ja, man wird sogar sagen können, dass erst in neuester Zeit die ganze Bedeutung jenes neuen Gedankenganges klar geworden ist. Aber gegenwärtig besteht kein Zweifel mehr darüber, dass es sich um das Werk eines genialen und ursprünglichen Kopfes handelt, das in ungewöhnlichster Weise unabhängig war von vorangegangenen Anschauungen und Erkenntnissen.

Es handelt sich um die Entdeckung des Gesetzes der chemischen Äquivalentgewichte durch Jeremias Benjamin Richter (1762 bis 1807). Dieser jung gestorbene Forscher, der beiläufig von Beruf technischer Chemiker war und nie eine Lehrstelle bekleidet hat, war einer von den glücklichen Menschen, die ihre Bestimmung von vornherein klar erkennen. Er hatte sich von Anfang an die Anwendung der Mathematik auf die Chemie zur Lebensaufgabe gesetzt und hatte an dieser Arbeit trotz aller Enttäuschungen und Ablehnungen, die er erfahren musste, festgehalten. So ist es ihm in der Tat gelungen, einen Eckstein in dem zahlenmässigen Fundamente unserer Wissenschaft aufzudecken. Seine Denkweise war hierbei

so selbständig und ungewohnt, dass sie bis auf den heutigen Tag noch nicht so verstanden und gewürdigt worden ist, wie sie es verdient.

Richter ging von einer Tatsache aus, die so altbekannt war, dass sie schon damals jedermann als „selbstverständlich" erschien und daher zu weiterem Nachdenken keine Veranlassung gab. Selbstverständlich nennt man aber gerade solche Dinge, über die man nicht nachgedacht hat, und wenn man sich über derartiges zu wundern versteht, so kann man sehr merkwürdige Entdeckungen machen. Richters Tatsache war, dass wenn man zwei neutrale Salzlösungen miteinander mischt, die entstehende Mischlösung gleichfalls neutral bleibt.

Was kann auch selbstverständlicher sein, als diese simple Wahrheit? Es wird sogar nicht schwierig sein, einen Philosophen zu finden, welcher beweist, dass weil sauer oder basisch beide gleich weit und symmetrisch von der Neutralität abliegen, nach dem Satze vom zureichenden Grunde die aus neutralen Flüssigkeiten entstehende Salzlösung durchaus nur neutral sein kann. Sehen wir aber zu, was Richter aus dieser Tatsache zu machen wusste! Wir bedienen uns hierbei der von Richter gemäss den Kenntnissen seiner Zeit benutzten Auffassung, nach welcher die Salze aus Säure und Base zusammengesetzt sind.

Wir versetzen beispielsweise eine Lösung von salpetersaurem Baryt mit einer von schwefelsaurem Kali, und zwar so lange, als noch ein Niederschlag

von schwefelsaurem Baryt entsteht. In der Lösung bleibt dann salpetersaures Kali nach, und die Lösung ist neutral. Dies heisst aber nicht weniger, als dass die vom salpetersauren Baryt bei dessen Umsetzung nachgebliebene Salpetersäure genau so viel oder wenig betragen hat, als erforderlich war, um die bei der Umsetzung des schwefelsauren Kalis nachgebliebene Kali zu sättigen. Wäre dies Verhältnis nicht ganz genau eingehalten, so müsste die Lösung die Anwesenheit von überschüssigem Kali oder überschüssiger Salpetersäure durch ihre Reaktion gegen Lackmus verraten. Wenn also zwei neutrale Salze ihre Säuren und Basen gegenseitig austauschen, so finden sich diese stets in einem solchen Verhältnisse vor, dass die neu entstehenden Salze ohne Überschuss oder Mangel eines Bestandteils sich bilden können.

Man könnte einwenden, dass dies zunächst nur für solche Salze bewiesen ist, welche sich gegenseitig unter Bildung eines festen Niederschlages zersetzen. Aber im Falle dass alles gelöst bleibt, kann man das gleiche beweisen, nur etwas umständlicher. Mischen wir z. B. schwefelsaures Kali mit salpetersaurem Natron. Die Lösung bleibt neutral, aber dies kann ja daher rühren, dass die beiden Salze sich gegenseitig unverändert lassen und dann wäre nichts bewiesen. Nehmen wir nun aber die entgegengesetzten Salze, salpetersaures Kali und schwefelsaures Natron. Alle Messungen, die wir an dem Lösungsgemische anstellen, erweisen, dass es ganz genau die gleichen Eigenschaften hat, wie das erste

Gemisch; es enthält also dieselben Salze wie jenes in gleichem Verhältnisse. Hatte also im ersten Falle gar keine gegenseitige Umsetzung stattgefunden, so ist im zweiten eine vollständige eingetreten; war im ersten Falle die Umsetzung teilweise, so ist sie es auch im zweiten Falle, nur im entgegengesetzten Sinne. In einer der beiden Lösungen mindestens, wahrscheinlich aber in beiden hat demnach eine Umsetzung stattgefunden; da beide aber neutral geblieben sind, so folgt wieder, dass die hierbei frei gewordenen Säuren und Basen genau in solchem Verhältnisse frei geworden sind, dass sie sich gegenseitig exakt absättigen.

Schon die Ausführlichkeit, mit welcher ich diese Schlüsse darstellen muss, zeigt, dass sie noch keinen regelmässigen und gewohnten Bestand im Denken des heutigen Chemikers bilden. Tatsächlich werden diese und ähnliche Betrachtungen heute noch fast allgemein durch entsprechende Betrachtungen der Atomhypothese ersetzt, auf welche wir alsbald einzugehen haben werden. Doch ist es eine wichtige Tatsache, dass die auf Erfahrungen ruhende und daher hypothesenfreie Grundlegung der Gesetze der chemischen Äquivalenz auch geschichtlich vorangegangen ist und dass ihre hypothetische Veranschaulichung erst etwa ein Vierteljahrhundert später entwickelt wurde.

Wenn man, wie es J. B. Richter getan hat, die eben angestellten Betrachtungen verallgemeinert, so kommt man zu folgenden Schlüssen. Bezeichnen wir eine Reihe von Säuren mit A', A'', A''', A'''' usw.

und eine Reihe von Basen mit B', B'', B''', B'''' usw., so können wir durch Verbindung einer jeden Säure mit der entsprechenden Menge einer jeden Base so viel Salze bilden, als es binäre Kombinationen zwischen ihnen gibt. Wir gehen von einer bestimmten Menge des Salzes A' B' aus, die wir als Einheit annehmen. Dann gibt es eine bestimmte (andere Menge des Salzes A'' B'', die so beschaffen ist, dass die Säure A'' darin gerade ausreicht, um die Base B' des ersten Salzes zu sättigen. Nach dem eben dargelegten Neutralitätsgesetz ist alsdann auch die Base B'' in solcher Menge im zweiten Salze vorhanden, dass die die Säuremenge A' des ersten Salzes genau absättigt. Die vier Mengen A', A'', B' und B'' sind daher einander äquivalent oder gleichwertig, und zwar die beiden Basen insofern, als sie die gleiche Menge einer der beiden Säuren genau absättigen; die beiden Säuremengen zeigen dieselbe Äquivalenz für die Basen. Aber auch die Säuremenge A' kann man äquivalent den Basenmengen B' und B'' nennen, da sie genau ausreicht, um jede dieser beiden Mengen zu einem neutralen Salze abzusättigen; das gleiche gilt natürlich auch für die Säuremenge A''. Die vier Mengen A', A'', B' und B'' geben also mit anderen Worten die Mengen der Säuren und Basen an, die sich in allen möglichen Verbindungen zwischen ihnen absättigen oder ersetzen können, sie sind ihre Äquivalent- oder Verbindungsgewichte.

Offenbar kann man dieselben Betrachtungen auf ein drittes Salz A''' B''' ausdehnen und erhält so

die Verbindungsgewichte A''' und B''' der neuen Säure und Base. In solcher Weise kann man beliebig fortfahren und das allgemeine Ergebnis ist: Ausgehend von einer willkürlich als Einheit angenommenen Menge einer Säure (oder Base) kann man Gewichtsmengen für alle anderen Säuren und Basen bestimmen, welche angeben, in welchen Verhältnissen sie sich absättigen. Dabei dienen dieselben Zahlen, um die Verhältnisse aller möglichen Salze in bezug auf die in ihnen enthaltene Säure- und Basismenge darzustellen. Nennt man diese Zahlen die Verbindungsgewichte, so kann man auch sagen: alle Säuren und Basen verbinden sich nur nach Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte zu neutralen Salzen.

Ich muss gleich einschalten, dass Richter selbst noch nicht zu dieser allgemeinen Fassung seines Gesetzes gelangt war; er hatte es in folgender, etwas verwickelterer Gestalt ausgesprochen. Bestimmt man für die Gewichtseinheit einer Säure A' die Gewichtsmengen der verschiedenen Basen, die zu ihrer Neutralisation erforderlich sind, und macht man dieselben Bestimmungen für die Gewichtseinheit anderer Säuren A'', A''', A'''' usw., so sind die in diesen einzelnen Tabellen stehenden Mengen der verschiedenen Basen einander proportional, d. h. man erhält die Zahlen der zweiten Tabelle aus denen der ersten durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor, und ebenso die jeder anderen Tabelle durch Multiplikation mit einem anderen entsprechenden Faktor. Jeder dieser Faktoren kann durch eine ein-

zige Bestimmung der Verhältnisse zwischen Säure und Base festgestellt werden.

Wir sehen hier wieder einen der häufigen und merkwürdigen Fälle, dass der Entdecker einer neuen und grossen Wahrheit zwar den erheblichsten Schritt zur Aufklärung derselben tut, am Schlusse aber einen letzten glättenden Handgriff versäumt, durch welchen sein Werk erst völlig im Glanze seiner Einfachheit und Vollendung strahlen würde. Dieser Liebesdienst wurde Richter durch einen sonst nicht erheblich hervorgetretenen Physiker namens E. G. Fischer, Professor in Berlin, erwiesen. Bei Gelegenheit einer Übersetzung der berühmten Forschungen von Berthollet über die chemische Verwandtschaft erwähnte Fischer in einer Anmerkung die Entdeckung Richters und fügte hinzu, dass Richters viele Tabellen mit proportionalen Zahlen sich leicht in eine einzige zusammenfassen lassen, wenn man die in den verschiedenen Tabellen benutzten Grundmengen so wählt, dass die Umrechnungsfaktoren überall eins werden. Das ist aber nichts anderes, als was oben dargelegt wurde: anstatt die Basenmengen in jeder Tabelle auf eine andere Einheit, nämlich die Gewichtseinheit einer anderen Säure zu beziehen, bezieht man sie auf eine einzige, und hat dann nur für die anderen Säuren die äquivalenten Mengen einzuführen, um die einheitliche Tabelle der Verbindungsgeschichte zu erhalten.

Richters grosse Entdeckung blieb zunächst ganz ohne Folgen. Berthollet nahm die Bemerkung Fischers allerdings hernach in sein berühmtes

Werk: Essai de statique chimique auf und hob ihre grosse Bedeutung hervor, zog aber nicht die entsprechenden Konsequenzen, vermutlich weil sie sich im Widerspruche mit seinen eigenen theoretischen Anschauungen befanden. Erst viele Jahre später, am Anfange des neunzehnten Jahrhunderts kam ein anderer, massgebender Forscher darüber und erkannte die ungemein grosse Bedeutung von Richters Betrachtungen. Dieser Mann war J. J. Berzelius (1779 bis 1848).

Berzelius hatte sich bereits seit Jahren um die Entwicklung der chemischen Analyse bemüht und die Zusammensetzung einer Reihe von wichtigen Salzen bestimmt. Auf Grund der Betrachtungen Richters sah er nun ein, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Salze nicht unabhängig voneinander ist, sondern sich vorausberechnen lässt, wenn man die Verbindungsgewichte der vorhandenen Säuren und Basen aus den Analysen je eines ihrer Salze kennt. Er konnte also eine Analyse durch die andere kontrollieren und machte sich alsbald an die Berechnung. In den meisten Fällen fand er Übereinstimmung mit dem Gesetze von Richter, in einigen Fällen fand er Abweichungen; aber alsdann ergab eine genauere Untersuchung, dass er Fehler in seinen Analysen begangen hatte. Das Endergebnis war eine vollständige Bestätigung des Gesetzes von Richter.

Leider sollte Richter auch jetzt noch nicht zu seinem Rechte kommen. Berzelius hatte während derselben Zeit, wo er sich mit Richters Büchern

beschäftigte, die Werke eines anderen Chemikers, C. F. Wenzel, auf seinem Schreibtische. Da ihm wie seinen Zeitgenossen beide Namen gleich unbekannt waren, so verwechselte er sie, und Wenzel genoss während fast eines halben Jahrhunderts den unverdienten Ruhm, Entdecker des Gesetzes der Äquivalentgewichte zu sein. Erst in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde dieses Versehen durch G. H. Hess berichtigt. Die ganze Anerkennung, welche Richter durch seine im höchsten Grade selbständige und fruchtbare Betrachtungsweise verdient, hat er selbst noch heute nicht im Bewusstsein der Chemiker gewonnen und es ist mir eine liebe Pflicht, auf die geistige Tat dieses grossen Mannes hinzuweisen, dessen Ruhm um so heller strahlen wird, je weiter die Zeit seines Lebens zurückliegt.

Die Ursache, welche Richters Werk so in den Hintergrund hat treten lassen, liegt in der gleichzeitigen Entwicklung der atomistischen Hypothese durch John Dalton (1766 bis 1844). Die Annahme, dass alle Stoffe aus kleinsten, auch im stärksten Mikroskop unsichtbaren Teilchen, den Atomen, bestehen, ist zwar bereits im Altertum gemacht und ist dann später oft wieder erneuert worden; Dalton aber ist der erste gewesen, der aus dieser Annahme bestimmte quantitative Schlüsse gezogen hat, die mit der Erfahrung verglichen und an ihr geprüft werden konnten. Dalton fragte sich nämlich zunächst, ob alle Atome eines bestimmten Stoffes, z. B. Schwefel, untereinander völlig gleich sein müssten, oder ob zwischen ihnen kleine Verschiedenheiten wie z. B.

zwischen den Körnern des Sandes bestehen dürften. Auf Grund der Erfahrungstatsache, dass die Eigenschaften aller Proben von Schwefel, unabhängig von ihrer Herstellung und ihren früheren Schicksalen, stets genau die gleichen sind, schloss er, dass auch die Atome eines gegebenen Stoffes alle ganz gleich sein müssten. Sonst müsste es möglich sein, etwa durch Destillation oder dergl. Schwefelarten von etwas verschiedenen Eigenschaften herzustellen, indem die eine Probe etwa die grösseren, die andere die kleineren Atome enthielte, ebenso wie man Sand in einen gröberen und einen feineren Anteil sondern kann.

Nimmt man zweitens an, dass nur die Atome der Elemente einfach sind, dass die Atome der Verbindungen dagegen aus den Atomen der Elemente zusammengesetzt sind, aus denen sie hergestellt werden können, so muss man schliessen, dass alle chemischen Verbindungen nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen entstehen können, die durch die Verhältnisse der Gewichte ihrer zusammensetzenden Atome gegeben sind. Denn da die Atome jedes Elements unter sich ganz gleich sind, so kommt ihnen auch ein ganz bestimmtes, gleiches Gewicht zu, und nur nach Massgabe dieser Gewichte, der Atomgewichte, sind chemische Verbindungen überhaupt möglich. Zwar kann man bei der Kleinheit der Atome ihr Gewicht nicht einzeln bestimmen. Die Analyse ergibt auch nicht unmittelbar die Gewichte der einzelnen Atome, aus denen die analysierte Verbindung besteht, wohl aber das Verhält-

nis des Gewichts aller vorhandenen Atome des einen Elements zu dem aller Atome des anderen. Kommt nun in der Verbindung beispielsweise auf jedes Atom des einen Elements auch ein Atom des anderen, so ist das fragliche Verhältnis auch gleich dem Verhältnis der Gewichte der einzelnen Atome. So kann man zwar nicht das absolute, wohl aber das relative Gewicht der Atome bestimmen.

Diese Überlegungen sind dem heutigen Chemiker trotz ihres hypothetischen Charakters sehr viel geläufiger, als die von Richter. Wie man sieht, führen sie auch weiter, denn während Richters Gedanke zunächst nur die Zusammensetzung der neutralen Salze deckt (er hat ihn später auch auf die Vertretung der Metalle durcheinander in ihren Verbindungen ausgedehnt), so ist durch Daltons Betrachtungen ein Schema für alle chemischen Verbindungen, welcher Art sie auch seien, gegeben. Alle chemischen Verbindungen müssen nämlich so zusammengesetzt sein, dass die Gewichtsmengen ihrer Elemente durch ganz bestimmte Zahlen, die jedem Element eigen sind, nämlich durch die relativen Atomgewichte dieser Elemente, darstellbar sind. Es ist, wie man sieht, der Gedanke von Richter, nur ausgedehnt auf alle möglichen chemischen Verbindungen.

Dalton hat sich nicht allzuviel mit der Frage beschäftigt, ob diese weitgehenden Schlüsse, die man aus seinen Betrachtungen ziehen musste, auch wirklich mit der Erfahrung übereinstimmen. Er war aus allgemeinen Gründen zu sehr von der Richtigkeit

seiner Hypothese überzeugt, als dass er eine solche Prüfung für besonders nötig oder wichtig gehalten hätte. Nur einen besonderen Fall hob er hervor und prüfte ihn auch. Wenn nämlich zwei Elemente, etwa Kohlenstoff und Wasserstoff, in mehreren Verhältnissen sich verbinden können, so müssen die Mengen des einen, bezogen auf eine konstante Menge des anderen, in einfachem rationalem Verhältnisse, wie 1:2, 1:3, 2:3 usw. stehen. Denn da immer eine ganze Zahl von Atomen des einen Elements nur mit einer ganzen Zahl von Atomen des anderen sich vereinigen kann, so müssen die relativen Gewichte auch entsprechende ganzzahlige Verhältnisse aufweisen. Nun kannte man damals zwei Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, das Sumpfgas und das ölbildende Gas. Dalton analysierte beide Gase und fand in der Tat, dass das zweite, bezogen auf die gleiche Wasserstoffmenge, doppelt soviel Kohlenstoff enthielt als das erste.

Auch dieses „Gesetz der multipeln Proportionen", wie es später genannt worden ist, beruhte schon damals nicht ausschliesslich auf den durch die Atomhypothese geleiteten Untersuchungen Daltons. Auf rein experimentellem Wege war sein Bestehen in einigen besonderen Fällen aufgefunden worden, und zwar waren es charakteristerweise wieder die Salze, welche diese Beispiele lieferten.

Man konnte nämlich bereits in bezug auf Richters Gesetz für Neutralsalze fragen, wie es sich denn mit den sauren und basischen Salzen verhält. Für diese fand nun der englische Physiker

und Chemiker William Hyde Wollaston (1766 bis 1828) folgendes einfache Gesetz: die Säurenmenge, die in sauren Salzen mit einer gegebenen Menge Base verbunden ist, beträgt genau das zwei-, drei-, vier- oder mehrfache derjenigen Säurenmenge, welche im neutralen Salze auf dieselbe Menge Base vorhanden ist. Wie man sieht, ist dies das Gesetz der multipeln Proportionen, angewendet auf Salze.

Es ist der Mühe wert, einige von den einfachen und anschaulichen Experimenten kennen zu lernen, durch welche Wollaston seine Entdeckung belegte. Man wägt zwei gleiche Mengen Natriumbikarbonat ab und verwandelt die eine von ihnen durch Erhitzen in das neutrale Salz. Dann werden beide Proben in je ein Stückchen Papier gewickelt und über Quecksilber in ein Gasmessrohr aufsteigen gelassen, das ein wenig starke Salzsäure enthält. Die Kohlensäure wird ausgetrieben und beträgt bei der nicht erhitzt gewesenen Probe genau doppelt so viel, wie bei der erhitzten. Oder man nimmt zwei gleiche Mengen Kleesalz (saures Kaliumoxalat) und verwandelt die eine durch Erhitzen in Kaliumkarbonat. Bringt man nun beide Proben mit Wasser zusammen, so enthält die nicht erhitzte genau so viel überschüssige Säure, um mit dem Kaliumkarbonat neutrales Oxalat zu bilden. Nimmt man das zweifach saure Salz, so reicht ein Drittel des unzersetzten Salzes zur Neutralisation.

Wollaston bemerkt bei der Veröffentlichung dieser Versuche, dass ihm noch eine Anzahl weiterer

Fälle bekannt seien, doch habe er die Verfolgung des Gegenstandes aufgegeben, weil er durch Daltons Theorie umfassender behandelt würde.

Schliesslich war es wieder Berzelius, welcher sich der Arbeit einer genauen Prüfung der Daltonschen Hypothese, soweit sie sich auf die Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen anwenden lässt, unterzog. Das Ergebnis war das denkbar günstigste: alle Analysen konnten durch bestimmte, den Elementen eigene „Atomgewichte" ausgedrückt werden, und Berzelius, der anfangs der sehr weitgehenden Hypothese Daltons höchst kritisch gegenübergestanden hatte, wurde später ihr wärmster Anhänger und erfolgreichster Verbreiter.

Durch diesen massgebenden Einfluss hat sich denn die atomistische Auffassung der chemischen Verbindungen ganz allgemein verbreitet. Die von Berzelius erfundene einfache Darstellung der Zusammensetzung durch chemische Formeln, in welchen die Atome der Elemente durch die Anfangsbuchstaben von deren lateinischen Namen bezeichnet wird, unter Beifügung von Faktoren, welche die Anzahl der Atome in der Verbindung angeben, war ein weiteres unwiderstehliches Mittel für die Annahme der atomistischen Auffassung. Die ganze Entwicklung der Chemie hat seitdem im Sinne der Atomhypothese stattgefunden und ihre Anschauungen sind heute jedem Chemiker so geläufig, dass es meist sehr schwer hält, die experimentellen Tatsachen, zu deren Ausdruck die Hypothese dient, von den bildlichen Hinzufügungen zu scheiden.

welche durch die Annahme kleinster, nicht weiter teilbarer Körperchen bedingt sind. Auch muss zugestanden werden, dass sich die Atomhypothese den Fortschritten der Wissenschaft stufenweise recht gut hat anpassen lassen, so dass ausser dem Gesetze der Verbindungsgewichte noch mehrere andere erfahrungsmässige Gesetze in ihr eine brauchbare Veranschaulichung habe finden können. Allerdings kommt nach der anderen Seite in Frage, dass es fast keinen Chemiker gibt, der nicht im Sinne dieser Hypothese denkt und experimentiert, so dass die Neigung besteht, etwaige Schwierigkeiten und Widersprüche nicht nur nicht aufzudecken, sondern soweit tunlich in den Hintergrund zu rücken.

Fragen wir uns, ob es möglich ist, ähnlich wie es Richter für Salze getan hat, das allgemeine Gesetz der Verbindungsgewichte auf irgendwelche allgemeinere experimentelle Tatsache zu gründen, so darf diese Frage mit Ja beantwortet werden. Es ist hierfür zunächst zu beachten, dass Richters Gedankengang es ermöglicht hat, aus einer qualitativen Tatsache (der Fortdauer der neutralen Reaktion) eine quantitative Schlussfolgerung (die Existenz der Äquivalentgewichte) zu ziehen. Hierdurch ist aber nur die Notwendigkeit bewiesen, dass solche Zahlen existieren; ein Mittel, sie zu bestimmen, ist hierdurch nicht gegeben. Dafür muss die chemische Analyse mit ihren gewöhnlichen Mitteln eintreten.

In Anwendung und Entwicklung einer zuerst von F. Wald im letzten Jahrzehnt angeregten Gedanken-

reihe hat sich nun in der Tat eine derartige qualitative Tatsache von grosser Allgemeinheit aufweisen lassen, aus welcher das Gesetz der Verbindungsgewichte mit derselben Notwendigkeit folgt, wie das Gesetz der Äquivalentgewichte aus der Fortdauer der Neutralität.

Diese Tatsache ist bereits von Berzelius in ihrer allgemeinen Bedeutung hervorgehoben, von ihm aber nur im Sinne der Atomhypothese gedeutet worden. Sie besteht in dem Satze, dass wenn zusammengesetzte Stoffe in höhere Verbindungen eintreten, sie dies als Ganzes tun, ebenso wie die Elemente.

Um durch ein Beispiel die Sache anschaulicher zu machen, betrachten wir einen der ersten, von Berzelius untersuchten Fälle. Er nahm Bleisulfid und oxydierte dieses mittelst Salpetersäure zu Bleisulfat. In der Flüssigkeit, welche über dem unlöslichen Niederschlage von Bleisulfat stand, suchte er nun nach einem etwaigen Überschusse von Blei oder Schwefel in Gestalt von Bleinitrat oder Schwefelsäure. Er fand keinen solchen Überschuss, zum Zeichen, dass Blei und Schwefel genau in demselben Verhältnis mit Sauerstoff zum Sulfat zusammentreten, wie sie das Sulfid bilden.

Berzelius wies die Allgemeinheit dieses Verhaltens noch in einer Anzahl anderer Fälle nach, die er so wählte, dass die zurzeit als die empfindlichsten bekannten Reaktionen verwendet werden konnten. Er fand immer das gleiche Ergebnis, dass

die Elemente zur Bildung der einfacheren Verbindung sich genau im gleichen Verhältnis vereinigen, wie zur Bildung der komplizierteren. Wir nennen dieses fundamentale Gesetz das Gesetz der integralen Reaktionen.

Etwa ein halbes Jahrhundert später wurde die gleiche Frage experimentell von J. S. Stas bearbeitet, der gleichfalls ihre Wichtigkeit in bezug auf das Gesetz der Verbindungsgewichte gefühlt hatte, ohne indessen die gleich anzugebende Schlussfolgerung zu ziehen. Er arbeitete mit dem Chlorat, Bromat und Jodat des Silbers, indem er umgekehrt wie Berzelius von der verwickelteren Verbindung ausging und sie in eine einfachere, die das entsprechende Silberhalogenid verwandelte. Auch in diesem Falle, wo die analytischen Hilfsmittel noch weit feiner und empfindlicher sind, kam er zu dem gleichen Ergebnis: bei der Verwandlung der einen Verbindung in die andere tritt nicht der geringste Überschuss eines der gemeinsamen Elemente auf oder diese letzteren stehen in den ternären Verbindungen $AgClO_3$, $AgBrO_3$ und $AgJO_3$ in genau dem gleichen Verhältnisse, wie in den binären AgCl, AgBr und AgJ.

Diese Ergebnisse der ausdrücklich auf die Frage gerichteten Versuche werden nun in ausgedehntester Weise durch die alltäglichen Analysen bestätigt. Eine grosse Anzahl analytischer Berechnungen beruht auf der Annahme des gleichen Grundsatzes und die durchgehende Übereinstimmung solcher Rechnungen mit der Erfahrung bezeugt, dass hierdurch kein

Fehler eingeführt wird, der die analytischen Fehler überschreitet. Durch den Prozess der unvollständigen Induktion, durch welche wir alle unsere wissenschaftlichen Gesetze gewinnen (denn es ist in keinem Falle möglich, alle Erfahrungen über eine Frage zu machen, welche zur Aufstellung einer vollständigen Induktion erforderlich wären), verallgemeinern wir diese Beobachtungen und nehmen allgemein an, dass in allen Fällen die zusammengesetzten Stoffe als Ganzes in anderweite chemische Vorgänge eintreten.

Wird dies nun zugegeben, so ist es leicht, das Gesetz der Verbindungsgewichte als notwendige Folge dieser Voraussetzung abzuleiten. Nehmen wir drei Ausgangspunkte oder Elemente A, B und C an, und setzen wir der Einfachheit wegen zunächst voraus, dass sich diese nur in einem Verhältnisse miteinander zu binären, bzw. ternären Verbindungen vereinigen können, so können wir zunächst von der Gewichtseinheit von A ausgehen und bestimmen, wieviel B sich damit zu einer Verbindung AB vereinigt. Diese Menge von B nennen wir dessen Verbindungsgewicht in bezug auf A; ebenso heisse die Summe der Gewichtseinheit von A und des Verbindungsgewichtes von B, das sich in der Verbindung AB findet, das Verbindungsgewicht von AB in bezug auf A. Nun verbinden wir C mit einem Verbindungsgewicht von AB zu der ternären Verbindung ABC; die erforderliche Menge von C heisse wieder das Verbindungsgewicht von C in bezug auf AB.

Verfahren wir in ähnlicher Weise, indem wir zuerst C mit A verbinden und dessen Verbindungsgewicht in bezug auf A feststellen, und dann AC mit B zu der ternären Verbindung ABC vereinigen, so erhalten wir weiter ein Verbindungsgewicht von B in bezug auf AC. Die Behauptung geht nun dahin, dass das Verbindungsgewicht von C in bezug auf A gleich ist dem Verbindungsgewicht von C in bezug auf AB, und dass ebenso die auf A und AC bezogenen Verbindungsgewichte von B einander gleich sind.

Der Beweis beruht darauf, dass die Verbindung ABC mit der Verbindung ACB identisch gesetzt werden muss. Denn die Natur eines Stoffes, ob einfach oder zusammengesetzt, ist nicht von seiner Entstehungsgeschichte abhängig, sondern nur von seinen Elementen.*) Wenn man also zuerst A mit B verbindet und dann AB mit C, so tritt die Verbindung AB als Ganzes mit C zu ABC zusammen, es ist also in ABC das gleiche Verhältnis zwischen A und B, wie in AB. Ebenso ist in AC das gleiche Verhältnis zwischen beiden, wie in ACB oder dem damit identischen ABC. Bestimmt man also in der ternären Verbindung ABC oder ACB die Mengen von B und C, die neben der Einheit von A daraus erhalten werden können, so drücken diese Zahlen nicht nur die Verhältnisse der Elemente in der ternären Verbindung aus, sondern auch die in den

---

*) Die Tatsachen der Allotropie und Isomerie, welche dieser Voraussetzung scheinbar widersprechen, werden in späteren Vorlesungen ihre Erörterung und Erledigung finden.

drei möglichen binären Verbindungen AB, AC und BC. Denn jede dieser binären Verbindungen tritt mit dem dritten Element als Ganzes zu der ternären Verbindung ABC zusammen, keine von ihnen kann also die Elemente in einem anderen Verhältnisse enthalten, als sie in der ternären Verbindung vorkommen.

Wie man sieht, haben diese Betrachtungen eine grosse Ähnlichkeit mit denen von Richter, die ihn zu dem Gesetze der Äquivalentgewichte zwischen Säuren und Basen führten; sie beruhen wie jene auf einer qualitativ festzustellenden Tatsache und führen zu der Erkenntnis des Vorhandenseins quantitativer Gesetze, ohne indessen die entsprechenden Zahlen selbst aus den gleichen Erfahrungen zu liefern. Hier wie dort sind weiterhin quantititive Analysen erforderlich, aber hier wie dort genügt eine einzige Analyse, um die massgebende Zahl für alle möglichen Verbindungen des fraglichen Stoffes festzustellen.

Ferner enthalten beide Betrachtungen einen allgemeinen Punkt von grundsätzlicher Bedeutung, auf den noch besonders hingewiesen werden soll. Richters Überlegung beruht auf der Voraussetzung, dass eine Lösung, die aus den Salzen AB und A'B' in äquivalenten Verhältnissen hergestellt worden ist, völlig übereinstimmt mit einer Lösung, die aus entsprechenden Mengen der Salze AB' und A'B hergestellt worden ist, dass also die Entstehungsgeschichte dieser Lösung keinen Einfluss auf ihre Beschaffenheit hat. Ganz die gleiche Voraussetzung

wird für die Ableitung der Verbindungsgewichte bezüglich der ternären Verbindung gemacht. Beide Annahmen enthalten die allgemeinere Voraussetzung, dass die betrachteten Zustände solche des chemischen Gleichgewichts sind, dass mit anderen Worten die Gebilde sich nicht ändern, wie lange man sie auch (natürlich unter gleichen Umständen) beobachten mag. Indem nun gezeigt wird, dass man zu den gleichen Gebilden auf verschiedenen Wegen gelangen kann, ergeben sich diese verschiedenen möglichen Wege als gewissen Beziehungen unterworfen (da sonst die Gleichheit der Gebilde unabhängig vom Wege nicht möglich wäre) und der allgemeine Ausdruck dieser Beziehungen ist die Existenz von Äquivalent-, bezw. Verbindungsgewichten. Richters Grundphänomen, die Erhaltung der Neutralität, bezieht sich naturgemäss nur auf Salze, daher ist sein Schluss auf diese beschränkt. Das den neueren Betrachtungen als Ausgang dienende Grundphänomen, dass nämlich auch zusammengesetzte Stoffe als Ganzes in chemische Reaktionen treten, bezieht sich auf chemische Vorgänge allerart und die daraus gezogenen Schlüsse sind daher allgemein.

Diese Schlussweise, dass man zuerst nachweist, dass ein gewisses Ergebnis vom Wege, oder allgemeiner von bestimmten Bedingungen nicht abhängig ist, und dann diese Bedingungen beliebig wählt, ist von der allergrössten Bedeutung in den Naturwissenschaften. So ergibt die Feststellung, dass die passend gebildete Summe der Energien durch keiner-

bei Vorgängen in einem abgeschlossenen Gebilde geändert wird, dass man diese Summe für irgendwelche zwei definierten Zustände des Gebildes gleich setzen kann und dadurch zu einer Gleichung zwischen den Konstanten dieser Zustände gelangt, die ausserordentlich grosse Bedeutung und Anwendbarkeit des Gesetzes von der Erhaltung der Energie. Ebenso gibt es in der freien Energie und in einigen anderen Funktionen ähnlich sich verhaltende Grössen, und diese führen in gleicher Weise durch ihre Anwendung auf verschiedene aber gleichwertige Wege zu den mannigfaltigen Konsequenzen des zweiten Hauptsatzes. Solche Funktionen, die sich bei zusammengehörigen Änderungen ihrer Veränderlichen nicht ändern, heissen Invarianten, und die vorstehenden Betrachtungen erläutern die fundamentale Wichtigkeit solcher Invarianten für die Erfassung der natürlichen Erscheinungen. —

Die vorstehenden Betrachtungen sind noch in bezug auf einen Punkt zu ergänzen, der als der Ausgangspunkt von Daltons Betrachtungen erwähnt worden ist, nämlich in bezug auf das Gesetz der multipeln Proportionen. Dieses besagt, dass wenn zwei Elemente sich zu mehreren Verbindungen vereinigen, die verschiedenen Mengen des auf die Einheit des anderen Elements bezogenen des veränderlichen Elements in einfachen, rationalen Verhältnissen stehen. Es ist hierbei natürlich gleichgültig, welches Element man als konstant und welches man als veränderlich ansieht. In dem Beispiele von Dalton kann man, wenn man will, den Kohlen-

stoffgehalt des Sumpfgases und des ölbildenden Gases als Vergleichseinheit benutzen; dann steht der Wasserstoffgehalt im Verhältnis 2:1. Oder man kann den Wasserstoffgehalt als konstant betrachten; dann stehen die Kohlenstoffmengen im Verhältnis 1:2. Kann man nun auch dies Gesetz aus jenen allgemeinen Betrachtungen ableiten?

Die Antwort lautet Ja und beruht darauf, dass sich aus jenen Betrachtungen bereits ergeben hatte, dass das Verbindungsgewicht eines zusammengesetzten Stoffes notwendig gleich der Summe der Verbindungsgewichte seiner Elemente ist (S. 60). Verbindet sich demnach der zusammengesetzte Stoff AB mit dem Element B, so tritt er als Ganzes in die neue Verbindung ein und ein Verbindungsgewicht von ihm muss sich mit einem Verbindungsgewicht B vereinigen. Hieraus folgt, dass in dem entstehenden Stoffe das Element B in doppelter Menge gegenüber der Verbindung AB enthalten sein muss, denn in einem Verbindungsgewicht AB war ein Verbindungsgewicht B enthalten und gerade diese Menge verbindet sich mit einem weiteren Verbindungsgewicht B zu der neuen Verbindung.

Da für diese Verbindung AB_2 die gleiche Überlegung gilt, so kann diese sich mit einem weiteren Verbindungsgewicht B zu AB_3 verbinden. Wie die gleiche Schlussweise auf beliebig zusammengesetzte Verbindungen übertragen werden kann, ergibt sich von selbst und bedarf keiner Ausführung im einzelnen. —

Die Geschichte der einzelnen Atomgewichtsbe-

stimmungen kann uns hier nicht beschäftigen, ebensowenig die Schicksale der schon früh aufgetauchten Idee, dass alle Elemente ihrerseits Verbindungen irgendeines Urelements seien. Letztere hat bisher nicht zu fassbaren Ergebnissen geführt. Wohl aber ist dies von einem anderen Gedanken zu sagen, dessen erste Spuren wir gleichfalls bereits bei Richter finden.

Richter hatte sich nämlich die Frage vorgelegt, ob nicht zwischen den Zahlenwerten der Äquivalentgewichte der verschiedenen Säuren und Basen Beziehungen beständen und war zu der Vorstellung gekommen, dass solche allerdings vorhanden seien, indem diese, wenn man sie ihrer Grösse nach ordnet, sich als Glieder gewisser mathematischer Reihen erweisen sollten. Selbst den Gedanken hat er bereits gehabt, dass wenn sich Lücken in dieser vermuteten Gesetzmässigkeit zeigten, diese daher rühren möchten, dass die entsprechenden Stoffe noch nicht entdeckt waren; so berechnete er die Äquivalentgewichte unbekannter Säuren und Basen voraus. Auf seine Zeitgenossen machten diese Betrachtungen keinen gewinnenden, sondern einen abstossenden Eindruck. Dazu wollte das Unglück, dass damals durch Trommsdorff die Entdeckung einer neuen basischen Substanz angekündigt wurde, welche wegen ihrer Geschmacklosigkeit Agusterde genannt wurde. Aus Trommsdorffs Analysen leitete Richter ab, dass diese neue Erde gerade in eine der vorhandenen Lücken hineinpasste und er betrachtete diese Entdeckung daher als einen beson-

deren Glücksfall. Leider stellte sich bald heraus, dass die Agusterde nur Kalziumphosphat war, und was Richters Anschauungen stützen sollte, wurde zum Vorwurf gegen sie ausgebeutet.

Als in der Folge die Verbindungsgewichte der Elemente oder die Atomgewichte in etwas grösserem Umfange bestimmt wurden, traten alsbald auch wieder Betrachtungen über das gegenseitige Verhältnis der Zahlenwerte auf. Döbereiner zeigte bereits in den zwanziger Jahren, dass verwandte Elemente häufig in Triaden vorhanden sind, und dass das Atomgewicht des mittleren Elements nahezu das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten der Grenzelemente ist. Durch spätere Forscher wurden diese Betrachtungen erweitert; insbesondere nahm Pettenkofer Richters Idee der mathematischen Reihen wieder auf, doch wurde eine durchgreifende Regelmässigkeit nicht aufgefunden. Eine solche ergab sich erst, als man alle Elemente ohne weitere Rücksicht nur nach dem Zahlenwerte ihrer Atomgewichte in eine Reihe ordnete und die daraus entstehenden Beziehungen untersuchte. Die ersten, welche damit an die Öffentlichkeit traten, waren ein Franzose, de Chancourtois und ein Engländer, namens Newlands. Der letztere legte im Jahre 1864 auf der Versammlung englischer Naturforscher folgendes dar. Wenn man alle Elemente in der angegebenen Weise in eine Reihe nach steigenden Atomgewichten ordnet, so hat die so entstehende Reihe die Eigenschaft, dass man zu jedem Element das nächst verwandte findet, wenn man um sieben

Glieder in der Reihe weiter geht. Dies nannte er das Gesetz der Oktaven. Eine solche Betrachtungsweise erschien damals so fremdartig, dass der Vorsitzende den Entdecker befragte, ob er nicht ähnliche Gesetzmässigkeiten fände, wenn er die Elemente nach dem Anfangsbuchstaben ihrer Namen alphabetisch ordnete. Auch gelang es Newlands nicht, Aufmerksamkeit für seine Untersuchungen zu finden und erst viel später, als die gleiche Betrachtungsweise von anderen, bekannteren Chemikern unabhängig durchgeführt wurde, erwies sich ihre Fruchtbarkeit.

Diese Männer waren Lothar Meyer (1830 bis 1895) und D. Mendelejew (1834—1907), welche 1869 unabhängig voneinander ihre Ergebnisse veröffentlichten. Sie fanden beide, dass jene Reihe der Elemente nach den Zahlenwerten ihrer Atomgewichte sich in Stücke zerfallen lässt, derart, dass innerhalb dieser Stücke die entsprechenden Elemente an entsprechende Stellen zu stehen kommen. Hierbei waren gelegentlich Umstellungen in der bisher angenommenen Ordnung erforderlich, indem andere Multiple der Äquivalentgewichte statt der damals üblichen eingeführt werden mussten. In dieser Beziehung zeichnete sich namentlich Mendelejew durch Kühnheit und eine glückliche Hand aus. Auf Grund der vorhandenen Analogien sagte er ferner die Eigenschaften einer Anzahl damals noch unbekannter Elemente voraus, auf deren Dasein er ganz wie Richter aus den vorhandenen Lücken in der Tabelle geschlossen hatte, und er erlebte den

Triumph, dass seine Voraussagungen in mehreren Fällen eine glänzende Bestätigung erfuhren. Infolgedessen wurde der Gedanke nun mit grösserem Eifer aufgenommen und entwickelt. Es ergab sich, dass in der Tat so gut wie alle Eigenschaften und Beziehungen nicht nur der Elemente selbst, sondern auch die ihrer vergleichbaren Verbindungen sich in derselben Weise als periodische Funktion ihrer Atomgewichte darstellen lassen.

Allerdings stellte sich zu gleicher Zeit heraus, dass es sich nicht sowohl um ein in bestimmten Ausdrücken darstellbares Gesetz, als vielmehr um eine ungefähre Regel handelt, die infolge einer gewissen Unbestimmtheit am ehesten mit den naturhistorischen Klassifikationen vergleichbar ist. Die einzelnen Elemente sind keineswegs gleichförmig oder nach irgendeiner einfachen Gesetzlichkeit bezüglich ihrer Atomgewichte angeordnet; die Differenzen entsprechender Werte sind nicht konstant oder sonst regelmässig, sondern anscheinend ganz unregelmässig verteilt. Ja, es hat sich sogar gezeigt, dass in einzelnen Fällen (Tellur-Jod, Argon-Kalium) die ganz unzweifelhaften verwandtschaftlichen Beziehungen es notwendig machen, das Element mit dem grösseren Atomgewicht vor das mit dem kleineren zu setzen, so dass das Grundprinzip selbst durchbrochen werden muss. Ebenso muss man zugestehen, dass durch die Anordnung nach dem periodischen System in einzelnen Fällen tatsächlich vorhandene Analogien, wie die zwischen Baryum und Blei, oder zwischen Kupfer und Quecksilber zer-

rissen werden, während andere Elemente (Gold und die Alkalimetalle) zusammengebracht werden, zwischen denen man auch bei gutem Willen nur sehr wenig Ähnlichkeiten finden kann. Solchen ungünstigen Fällen stehen aber so viele günstige gegenüber, dass kein Zweifel daran bestehen kann, dass wir es hier mit einer sehr wichtigen Beziehung zu tun haben, für die es nur noch an einem ganz befriedigenden Ausdruck fehlt.

Betrachtet man nämlich die ganze periodische Tabelle möglichst allgemein, so hat man den Eindruck, als wären über das regelmässige Schema die Elemente nicht ganz ordentlich verteilt worden, sondern einigermassen nachlässig, so dass nicht ein jedes genau an seinen systematischen Platz gelangt ist, sondern nur ungefähr. Ähnliche Fälle kommen zuweilen auch in anderen Gebieten vor, dann aber kann man meist sagen, dass es sich um Grössen handelt, die mit gewissen Bedingungen veränderlich sind, und dass die Unregelmässigkeiten daher rühren, dass die vergleichbaren Bedingungen nicht gefunden oder nicht eingehalten sind. Hier aber hat man es mit den Atomgewichten zu tun, deren charakteristische Eigentümlichkeit ist, dass ihre Zahlenwerte durch keinen bekannten Umstand auch nur um das geringste geändert werden können. Es ist also auf Grund der gegenwärtigen Wissenschaft nicht angängig, eine ähnliche Deutung der vorhandenen Unregelmässigkeiten zu versuchen.

Hierzu kommt noch ein anderer Umstand, der in die gleiche Richtung weist und auf das gleiche

Hindernis stösst. Die sämtlichen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen stellen sich als Funktionen der Atomgewichte dar, d. h. man kann sich einen mathematischen Ausdruck denken (und solche Ausdrücke sind gelegentlich auch aufgestellt worden), in den man nur den Wert des Atomgewichts einzusetzen hat, um den Wert einer gewissen Eigenschaft zu finden. Solche Ausdrücke haben immer den Charakter stetiger Funktionen, d. h. sie geben für jeden beliebigen Wert der einen Veränderlichen einen entsprechenden Wert der anderen und gestatten nach dem Stetigkeitsgesetz daher auch die Interpolation eines unbekannten Wertes, falls dieser nur nahe genug zwischen zwei bekannten Werten liegt. Jene Voraussagungen Mendelejews, welche seinerzeit so glänzend die Nützlichkeit des periodischen Systems gezeigt hatten, sind nun nichts als solche Interpolationen, die unter Voraussetzung des Stetigkeitsgesetzes vorgenommen worden waren; dass sie richtige Resultate ergeben hatten, beweist, dass jene Annahme in gewissem Sinne berechtigt war. Auch diese Überlegung deutet dahin, dass es vielleicht Bedingungen gibt oder gab, unter denen die Atomgewichte stetig veränderlich sind oder waren. Zweifellos bestehen diese Bedingungen nicht unter den Verhältnissen unserer gegenwärtigen Experimente; unter diesen sind die Werte zu völliger Unbeweglichkeit erstarrt. Aber es ist wenigstens formal denkbar, dass diese Erstarrung sich unter Umständen vollzogen hat, wo der ganze Zustand eine reinliche und tadellos regelmässige Anordnung nicht gestattet hat,

und dass unsere gegenwärtigen Atomgewichte die Spuren jenes halben Chaos noch bis in unsere Tage herab getragen haben.

Bei solchen Überlegungen kommt einem natürlich alsbald die am Schlusse des vorigen Vortrages erwähnte Verwandlung des Radiums in Helium und die Möglichkeit der allgemeinen Transmutation der Elemente in den Sinn. Doch ist hierbei zu bedenken, dass einerseits das Radium, anderseits das Helium sich bezüglich der Unveränderlichkeit ihrer Atomgewichte ganz und gar wie die anderen Elemente verhalten; sie ordnen sich also den bestehenden Verhältnissen unter und weisen nur auf eine sprungweise, nicht aber auf eine stetige Veränderlichkeit der Verbindungsgewichte hin. Es ist daher von dieser Seite die Aufklärung nicht unmittelbar zu erwarten. Vielleicht finden sich bei genauerer Untersuchung der Transmutationsverhältnisse noch neue, bisher nicht beobachtete Umstände, welches auch auf eine etwaige Stetigkeit in der Veränderung der Atomgewichte Licht werfen; doch verlangt die wissenschaftliche Objektivität das Zugeständnis, dass wir ein solches Licht zurzeit noch nicht erkennen können.

Dritte Vorlesung.

Die Gasgesetze und die Molekularhypothese.

Als im Jahre 1804 Alexander von Humboldt in Paris die Ergebnisse seiner berühmten Reisen nach Südamerika bearbeitete, trat ihm unter anderen die Frage entgegen, ob die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche gleich oder verschieden sei. Hierüber war zu jener Zeit nichts Bestimmtes bekannt, um so weniger, als es noch keine allgemein als zuverlässig anerkannte Methode gab, um diese Zusammensetzung genau zu bestimmen. Er wandte sich daher an C. L. Berthollet, welcher damals in Paris den Mittelpunkt der wissenschaftlichen Bestrebungen in der Chemie repräsentierte, damit dieser einen jüngeren Fachgenossen mit der Aufgabe betraute, die vorhandenen Methoden zu untersuchen und eine zuverlässige festzustellen. Berthollet empfahl zu diesem Zwecke einen noch ganz jungen Chemiker, namens Gay-Lussac (1778 bis 1850), mit dem gemeinsam Humboldt denn auch die Arbeit ausführte. Das Ergebnis war, dass

von allen Methoden die von Alessandro Volta angegebene bei weitem die zuverlässigste war. Diese besteht darin, dass man die Luft mit einem gemessenen Überschuss von Wasserstoffgas vermischt, das entstandene Knallgas zur Explosion bringt und aus der beobachteten Volumenverminderung auf den Sauerstoffgehalt schliesst. Denn diese Volumenverminderung besteht aus dem Volumen des Sauerstoffs, der in Wasser übergegangen ist, plus dem des hierzu vom Sauerstoff gebundenen Wasserstoffs. Kennt man das Verhältnis, nach welchem sich beide Gase zu Wasser vereinigen, so kann man leicht den auf den Sauerstoff entfallenden Anteil berechnen und so den Sauerstoffgehalt der Luft bestimmen. Die Anwendung des Verfahrens beruhte somit auf der genauen Kenntnis jenes Verhältnisses und dies zu bestimmen, gab sich Gay-Lussac die grösste Mühe. Insbesondere sah er nach, ob das Verhältnis davon abhängig war, ob Sauerstoff oder Wasserstoff im Überschusse war.

Das Ergebnis war, dass, so genau er messen konnte, exakt ein Volumen Sauerstoff mit zwei Volumen Wasserstoff sich verbindet, und zwar unabhängig von allen übrigen Versuchsbedingungen, vorausgesetzt nur, dass beide Gase unter gleichen Umständen gemessen wurden.

Die Hauptaufgabe war damit gelöst. Aber in Gay-Lussacs Geiste blieb die merkwürdige Einfachheit dieser Zahl haften. War sie Zufall, oder lag hier ein allgemeineres Gesetz zugrunde?

Ein allgemeines Gesetz kann nur in dem Falle

vorliegen, dass jenes einfache Verhältnis nicht auf die Umstände von Druck und Temperatur beschränkt ist, bei welchen die Gase gemessen werden. Bezüglich des Druckes war nun bereits seit Boyle bekannt, dass alle Gase, unabhängig von ihrer chemischen Beschaffenheit, die gleiche Veränderlichkeit ihres Volumens mit dem Drucke zeigen; stehen also zwei Volumen bei irgendeinem Drucke im Verhältnis 1:2, so stehen sie auch bei jedem anderen Drucke im gleichen Verhältnisse. Und bezüglich der Temperatur hatte Gay-Lussac selbst wenige Jahre vorher in seiner Erstlingsarbeit gezeigt, dass ein ganz entsprechendes Gesetz besteht: alle Gase ändern ihren Druck oder ihr Volumen bei gleichen Änderungen der Temperatur in demselben Verhältnisse. Gemäss diesen Gesetzen ist also das einfache Volumenverhältnis der gasförmigen Elemente des Wassers von Druck und Temperatur ganz unabhängig; es bleibt das gleiche unter allen Bedingungen und somit ist das Bestehen eines allgemeinen Gesetzes sehr wahrscheinlich gemacht.

Einige Jahre später zeigte in der Tat Gay-Lussac, dass in allen damals bekannten oder zugänglichen Fällen, wo zwei oder mehr Gase sich chemisch verbinden oder sonst an chemischen Reaktionen teilnehmen, dies nach einfachen Volumenverhältnissen geschieht. Er zögerte daher nicht, ein entsprechendes allgemeines Gesetz aufzustellen und dieses hat seitdem als das Gesetz von Gay-Lussac (oder vielmehr als eines der Gesetze von Gay-Lussac, denn er hat noch mehrere Gesetze ent-

deckt) eine grundlegende Rolle in der chemischen Theorie gespielt.

Man muss sich vergegenwärtigen, dass damals, im ersten Jahrzehnt des neunzehnten Jahrhunderts, zwar die Entdeckungen von Richter schon vorlagen, aber noch nicht beachtet worden waren, während Daltons Atomhypothese mit ihren quantitativen Konsequenzen bezüglich der Verbindungsgewichte soeben die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen begann. Man hätte daher denken sollen, dass insbesondere Dalton diese Entdeckung als eine hocherwünschte Stütze seiner Anschauungen begrüssen würde, da sie besonders einfache Beziehungen zwischen der Anzahl der Atome und dem Volumen der Gase zu erkennen gab. Doch hat sich Dalton weder damals, noch irgend später von der Richtigkeit des Gay-Lussacschen Gesetzes überzeugen wollen: ein lehrreiches Beispiel zur Psychologie der Gelehrten.

Der andere Mann, dem diese Entdeckung von grösster Bedeutung sein musste, war Berzelius, der soeben eifrigst mit der Prüfung der quantitativen Konsequenzen der Daltonschen Hypothese beschäftigt war und der demgemäss nach jedem Mittel griff, welches die Bestimmung der Atomgewichte fördern konnte. Dieser sah sofort die Wichtigkeit, welche das Gesetz von Gay-Lussac für die Frage hatte und versuchte alsbald, es in entsprechender Weise anzuwenden.

Hält man die beiden Tatsachen zusammen, dass erstens Gase sich nur nach Massgabe ihrer Ver-

bindungsgewichte vereinigen und dass zweitens sie sich nur nach einfachen Volumenverhältnissen vereinigen, so kommt man alsbald zu dem Schlusse, dass ganz wohl die Gewichte gleicher Volumen den Atomgewichten einfach proportional gesetzt werden könnten. Hierdurch wäre ein unzweideutiges Mittel gegeben, unter den möglichen Multipeln des Äquivalentgewichtes das eigentliche „Atomgewicht" herauszufinden. Die Atomgewichte würden sich demgemäss einfach verhalten, wie die Gewichte gleicher Gasvolumen oder wie die Gasdichten, und in gleichen Volumen der verschiedenen Gase wären gleich viele Atome vorhanden.

Da beispielsweise Sauerstoffgas 16 mal dichter ist als Wasserstoffgas, so müsste geschlossen werden, dass ein Atom Sauerstoff 16 mal schwerer war, als ein Atom Wasserstoff. Ein Atom Wasser bestand demgemäss aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff.

Soweit war alles sehr gut, aber beim Wasserdampf begann die Schwierigkeit. Aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Wasserstoff kann nicht mehr als ein Atom Wasser entstehen; der Wasserdampf müsste also denselben Raum einnehmen, wie der Sauerstoff, aus dem er entstanden ist. Er nimmt aber tatsächlich den Raum des Wasserstoffs, d. h. einen doppelt so grossen Raum ein.

Die Annahme, dass ein Atom Wasser aus einem Atom Wasserstoff und einem halben Atom Sauerstoff bestehe, hätte diese Schwierigkeit beseitigt, aber niemand wagte sie zu machen, weil durch den Begriff

des Atoms die Unteilbarkeit vorausgesetzt war. So gab Berzelius alsbald die „Volumentheorie" auf, da gegen Tatsachen sich nichts machen lässt.

Sehr bald nach der Entdeckung dieser Schwierigkeit wurden die Wege angegeben, sie zu vermeiden, ohne mit dem Atombegriff in Widerspruch zu geraten. Es waren zwei Physiker, Amadeo Avogadro (1776 bis 1850) und André Marie Ampère (1775 bis 1836), welche unabhängig voneinander den gleichen Gedanken entwickelten. Wenn, um bei dem oben angeführten Beispiele zu bleiben, aus einem Volumen Sauerstoff zwei Volumen Wasserdampf entstehen, und man halbe Atome Sauerstoff im Wasser nicht annehmen will, so braucht man nur doppelte Atome Sauerstoff im Sauerstoffgase anzunehmen; dann kommt je ein Sauerstoffatom auf ein Atom Wasserdampf. Prüft man die anderen vorhandenen Fälle in solchem Sinne, so ergibt sich, dass es nicht nötig ist, noch verwickeltere Verhältnisse anzunehmen; die blosse Verdopplung wie im Falle des Wassers genügt, um auch alle anderen Gasreaktionen so darzustellen, dass Bruchteile von Atomen nicht vorkommen und in gleichen Volumen der verschiedenen Gase gleichviel kleinste Teilchen angenommen werden dürfen. Allerdings sind diese kleinsten Teilchen der Gase nun nicht mehr identisch mit den Atomen zu setzen, sondern man muss sie im Falle der elementaren Gase als aus Paaren gleicher Atome zusammengesetzt ansehen.

Ganz so einfach, wie ich es soeben der Kürze wegen dargestellt habe, hat sich der Gedankenprozess

nicht vollzogen. Insbesondere Ampère hatte noch weitere Beziehungen, nämlich solche kristallographischer Natur, im Sinne, und um diese darzustellen, hat er nicht je zwei, sondern je vier Atome in einem kleinsten Gasteilchen angenommen. Auch waren die Benennungen, welche diesen Teilchen zum Unterschiede von den Atomen gegeben wurden, schwankend. Gegenwärtig nennt man diese kleinsten Gasteilchen Molekeln oder Moleküle, während man die kleinsten elementaren Teilchen Atome nennt. Die einen sind natürlich ebenso hypothetisch wie die anderen.

Man hätte denken sollen, dass Berzelius diese Befreiung aus einer Schwierigkeit, die ihn an der Aufrechterhaltung der „Volumentheorie" gehindert hatte, mit Freuden hätte begrüssen sollen. Dies war nicht der Fall. Berzelius erkannte an, dass allerdings durch die Einführung des Unterschiedes zwischen Atom und Molekel jene Schwierigkeit sich heben liess, aber er betonte, dass ein anderer Grund, jenen Unterschied zu machen, nicht vorhanden sei. Man kann mit anderen Worten eine Hypothese, wenn sie nicht in ihrer ursprünglichen Form mit den Tatsachen stimmen will, fast immer sehr leicht durch passende Nebenannahmen so abändern, dass eine Übereinstimmung wieder erreicht wird. Solche Abänderungen haben aber keine weitere Bedeutung, als dass sie die zu erklärende Tatsache in bildlicher Form nochmals aussprechen, ohne irgendwelche neuen Zusammenhänge zu ergeben. Der Bestand der Wissenschaft selbst wird also durch solche

ad hoc gemachte Verbesserungen der Hypothesen nicht erweitert.

Berzelius behielt in der Tat auch praktisch recht, denn fast ein halbes Jahrhundert lang blieb der von Avogadro und Ampère gezeigte Ausweg unbenutzt. Und erst, als der von Berzelius vermisste anderweite Zusammenhang ans Tageslicht trat, wurde auch die alte Idee wieder hervorgeholt, und sie hat dann ihren Nutzen gezeigt und ihren Einfluss bis auf den heutigen Tag ausgedehnt.

Das Gebiet, wo sich der Gedanke von Avogadro und Ampère als fruchtbar erwies, war die organische Chemie. Nachdem in den beiden ersten Jahrzehnten des neunzehnten Jahrhunderts die anorganische Chemie ganz und gar im Vordergrunde des wissenschaftlichen Interesses gestanden hatte, entwickelte sich, insbesondere unter dem begeisternden Einflusse Justus Liebigs (1803 bis 1873) mit ausserordentlicher Geschwindigkeit die organische Chemie und nahm bald das vorwiegende Interesse in Anspruch. Täglich wurden neue Stoffe dieses Gebietes entdeckt und der rapid sich vermehrende Reichtum machte eine gute Ordnung der Schätze zur dringendsten Notwendigkeit. So wurden die Fragen nach der besten Auffassung und Anordnung der organischen Verbindungen die wichtigsten der Zeit.

Der nächstliegende Gedanke, der von Berzelius während seiner ganzen Wirksamkeit mit zäher Energie festgehalten wurde, war, die im anorganischen Gebiete ausgebildeten Begriffe auch auf das neue Reich anzuwenden. Das hiess damals, den elektro-

chemischen Dualismus, die Vorstellung, dass jede Verbindung binär aus einem positiven und einem negativen Bestandteil konstituiert sei, auf die organischen Verbindungen anwenden.

Diese Vorstellung hatte sich aus dem Studium der Salze ergeben, deren grundlegende Bedeutung für die Entwicklung der chemischen Anschauungen wir bereits bei den Entdeckungen Richters kennen gelernt haben, und die wir im Verlaufe unserer Betrachtungen noch mehrfach wiederfinden werden. Dass man zunächst die aus nur zwei Elementen zusammengesetzten Salze dualistisch auffassen kann, bedarf keines Hinweises. Bei den Sauerstoffsalzen, welche mindestens drei Elemente enthalten, entstanden bereits Schwierigkeiten. Berzelius sah diese Salze als aus einem basischen und einem sauren Oxyd (dem Säureanhydrid) bestehend an und schuf so den Begriff des Radikals, d. h. eines zusammengesetzten Komplexes, welcher sich formal wie ein Element verhält, indem er ohne Änderung seiner Zusammensetzung aus einer Verbindung in die andere übergehen kann.

Dieser Begriff des Radikals war es nun, welcher auch für die organische Chemie, deren Stoffe ja meist aus mindestens drei Elementen bestehen, zunächst als Grundlage der Systematik benutzt wurde; die organische Chemie wurde sogar damals als die Chemie der zusammengesetzten Radikale definiert. Durch Gay-Lussacs eingehende und meisterhafte Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen war dieses schon früher als Radikal gekennzeichnet

worden, welches mit den Halogenen die grösste Ähnlichkeit aufwies, und dabei Beziehungen zum organischen Gebiete aufwies.

In solchem Sinne wurde der Alkohol als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffradikals betrachtet, und es entstand die Frage, in welchem Verhältnisse der Alkohol zum Äther steht. Da man diesen durch Wasserentziehung aus dem Alkohol erhalten kann, so war die nächstliegende Auffassung die, den Äther als das erste und den Alkohol als das zweite Hydrat eines Kohlenwasserstoffs C_4H_8 aufzufassen, wie dies durch die beiden Formeln $C_4H_8.H_2O$ und $C_4H_8(H_2O)_2$ (in moderner Schreibweise) verdeutlicht wird.

Hiergegen wurde aber geltend gemacht, dass wenn man die Formeln der beiden Stoffe auf gleiche Dampfvolumen bezieht, man im Alkohol nur halb soviel Kohlenstoffatome vorfindet, als im Äther und daher der angenommene Zusammenhang nicht richtig sein könne. Die Vertreter der Radikaltheorie erklärten dagegen, dass dies eben gegen die Berechnung der Formeln auf gleiche Dampfvolumen spreche.

Hier trat nun die berühmte Arbeit von Williamson (1824 bis 1904) ein, welche den folgenden Gedankengang zur Geltung brachte. Kommt dem Äther entsprechend den Dampfdichteverhältnissen die doppelte Formel gegenüber dem Alkohol zu, so enthält jener zwei Kohlenwasserstoffradikale gegenüber dem Alkohol, der nur eines enthält. Dann aber muss es möglich sein, einen Äther herzustellen, welcher zwei verschiedene Radikale enthält. Durch

eine ausgezeichnete experimentale Analyse der Vorgänge bei der altbekannten Ätherbildung aus Alkohol und Schwefelsäure hatte sich Williamson in den Besitz der entsprechenden Methoden gesetzt und so konnte er nachweisen, dass in der Tat solche Äther mit zwei Radikalen herstellbar sind.

Hieraus ergab sich denn der allgemeinere Schluss, dass die auf gleiche Dampfvolumen bezogenen chemischen Formeln die gegenseitigen Beziehungen und Umwandlungen der organischen Verbindungen besser darstellen als andere Formeln, und dass somit diesen Formeln eine bestimmte, methodische Bedeutung zukommt. Dies war der Augenblick, wo jene alten Begriffsbildungen (S. 78) wieder hervorgeholt wurden, zumal der Fall mit dem Äther nicht der einzige blieb, sondern noch viele andere Beispiele beigebracht wurden, die das gleiche ergaben. Der Begriff der Molekel oder des Molekulargewichts hielt nun seinen Einzug in die Wissenschaft und hat seine Bedeutung bis heute beibehalten.

Zunächst wurde dieser Begriff ganz und gar anschaulich-atomistisch gefasst und bis auf den heutigen Tag wird in den Lehrbüchern die Molekel als die kleinste Stoffmenge definiert, welche selbständig für sich bestehen kann. Offenbar ist diese Definition irreführend, falls man sie ihrem Wortlaute nach in erfahrungsmässigem Sinne auffasst. Experimente über die kleinste Mengen von Stoffen, die für sich oder selbständig existieren können, sind niemals angestellt worden, und man kann nicht sagen,

ob diese kleinste Menge ein Milliontel oder ein Quadrillontel Milligramm betragen mag. Auch zeigt die ganze Entstehungsgeschichte des Molekularbegriffes, dass es sich hier gar nicht um absolute, sondern nur um relative Zahlen handelt. In dieser Beziehung stehen die Molekulargewichte auf ganz dem gleichen Boden wie die Atomgewichte. Wir müssen somit die Frage aufwerfen: welche Bedeutung hat der Begriff des Molekulargewichtes abgesehen von seinen hypothetischen Begleitvorstellungen?

Die Antwort lautet gemäss den eben dargelegten Verhältnissen: Stoffmengen, welche im Gaszustande unter gleichen Bedingungen gleiche Räume einnehmen, stehen in besonders einfachen chemischen Verhältnissen. Unter Benutzung der bekannten Gasgleichung $pv/T=r$, wo p den Druck, v das Volumen, T die absolute Temperatur und r eine Grösse bedeutet, welche für eine gegebene Gasmenge konstant bleibt, im übrigen aber dieser Menge proportional ist, kann man die gleiche Tatsache noch schärfer ausdrücken. Solche Mengen verschiedener Gase nämlich, für welche r gleiche Werte hat, stehen im Verhältnis der Molekulargewichte. Bestimmt man den Wert von r z. B. für $2\times16=32$ g Sauerstoff, wo 32 das willkürlich angenommene Molekulargewicht (gleich dem doppelten Atomgewicht) des Sauerstoffs ist, so erhält man das Molekulargewicht jedes anderen Gases, wenn man solche Mengen derselben nimmt, welche den gleichen Wert von r ergeben, wie 32 g Sauerstoff. Dieser Wert wird gewöhnlich mit R bezeichnet. Natürlich muss man

fragen, wieso diese Konstante R dazu kommt, den merkwürdigen Zusammenhang mit den Verbindungsgewichten aufzuweisen. Die Antwort ist, dass es sich hier um einen Sonderfall eines allgemeineren Gesetzes handelt. Bestimmt man beispielsweise bei der Elektrolyse solche Mengen verschiedener Stoffe, welche mit den gleichen Elektrizitätsmengen zusammenwandern, so erhält man, wie wir später ausführlich erörtern wollen, gleichfalls chemisch vergleichbare, nämlich gemäss dem Faradayschen Gesetze chemisch äquivalente Mengen. Bestimmt man von verschiedenen Elementen solche Mengen, welche gleiche Wärmekapazität haben, so erhält man wiederum chemisch vergleichbare Mengen, nämlich die Atomgewichte. Und so gibt es noch andere Gesetze, welche aussprechen, dass wenn man solche Mengen verschiedener Stoffe aufsucht, dass gewisse Grössen (die Kapazitätsgrössen der verschiedenen Energien) an ihnen gleich ausfallen, die entsprechenden Stoffmengen chemisch vergleichbar werden. Sind doch die Verbindungsgewichte selbst nichts anderes, als die Kapazitätsgrössen der chemischen Energie. Es handelt sich also um einen allgemeinen Zusammenhang der Kapazitätsgrössen der verschiedenen Energiearten an verschiedenen Stoffen, d. h. verschiedenen Energiekomplexen.

Solche Betrachtungen pflegen allerdings in den heutigen Lehrbüchern nicht angestellt zu werden. Infolge einer weitergehenden Entwicklung der atomistischen Vorstellungen, welche auch zur Veranschaulichung der Isomerieverhältnisse benutzt wurde,

wie in der nächsten Vorlesung erörtert werden soll, haben sich die Chemiker mehr und mehr daran gewöhnt, die Atome als reale Wesen zu betrachten und demgemäss den atomistisch veranschaulichten Molekularbegriff als denjenigen zu benutzen, der für die Darstellung der chemischen Erfahrungen und Theorien am geeignetsten ist. —

Während also im Sinne der atomistischen Hypothese die Molekularformeln so geschrieben werden müssen, dass keine Bruchteile von Atomen vorkommen, weil es solche gemäss der Hypothese nicht gibt, lautet diese Bedingung in hypothesenfreier Gestalt, dass beim Schreiben von Molekularformeln Bruchteile von Verbindungsgewichten vermieden werden sollen. Dies ist natürlich eine ganz willkürliche Bestimmung und wir könnten vom allgemeinen Standpunkte aus ganz wohl die Molekularformel, oder wie wir zur Hervorhebung des Unterschiedes sagen können, die Molarformel des Sauerstoffs und Wasserstoffs O und H schreiben. Dies würde nur die Folge haben, dass die Molarformel des Wassers $HO_{1/2}$ geschrieben werden müsste, um sie auf ein gleiches Volumen zu beziehen, wogegen nichts einzuwenden ist, wenn wir O und H nur als Bezeichnungen für die Verbindungsgewichte der fraglichen Elemente ansehen. Man würde sogar den Vorteil haben, dass Verbindungsgewicht und Molargewicht unserer typischen Elemente, des Sauerstoffs, Wasserstoffs usw. gleich gross sein würden. Jeder Lehrer weiss, welche Schwierigkeiten es dem Anfänger zu bereiten pflegt, wenn

er lernen soll, dass zwar die Atomgewichte auf O = 16, die Molekulargewichte aber auf O = 32 bezogen werden müssen. Indessen ist die Scheu vor Bruchteilen von Atomen viel zu gross und allgemein, als dass ich daran denken könnte, nicht etwa solch einen Vorschlag zu machen, sondern auf seine Durchführung zu hoffen.

Wie erwähnt, erweist sich die blosse Verdopplung der Verbindungsgewichte der Elemente Sauerstoff, Wasserstoff usw. als ausreichend, um Molekularformeln zu erhalten, die sich auf gleiche Volumen in Gasgestalt beziehen und dabei keine Bruchteile von Atomen erforderlich machen. Allerdings schien dies Ergebnis einige Zeit hindurch bedroht; doch liess sich der Widerspruch befriedigend auflösen und dieser Erfolg hat gleichfalls nicht wenig zur Verbreitung der Molekularhypothese beigetragen.

Als nämlich die vorhandenen Dampfdichtemessungen im Sinne der Molekularhypothese bearbeitet wurden, erwies sich, dass eine ganz bestimmte Gruppe von Stoffen, nämlich die Ammoniaksalze, sich nicht fügen wollten. Für Chlorammonium wurde beispielsweise eine Dampfdichte gefunden, die nicht zu dem der Formel NH_4Cl entsprechenden Molekulargewicht 53·5 führte, sondern zu einem etwa halb so grossen. Aber kaum war von den Gegnern der Molekularhypothese dieser Widerspruch aufgezeigt worden, als auch von verschiedenen Seiten auf eine mögliche Beseitigung desselben hingewiesen wurde. Man brauchte nämlich nur anzu-

nehmen, dass der Dampf des Chlorammoniums nicht die unzersetzte Verbindung enthält, sondern ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Ammoniakgas, um die beobachtete Erscheinung zu erklären. Denn bei dieser Zersetzung geht eine Molekel in zwei über und daher ist das Volumen verdoppelt und die Dichte auf die Hälfte herabgesetzt. Die Gegner gaben die Möglichkeit zu, wiesen aber mit Recht darauf hin, dass der Beweis noch ausstehe und von denen geführt werden müsse, welche diese bisher nicht angenommene Zersetzung behaupten.

Hier machte sich nun die Schwierigkeit geltend, an einem homogenen Gase zu ermitteln, ob es einheitlich oder ein Gemisch, genauer eine Lösung ist. Gewöhnlich wird ein solcher Nachweis geführt, indem man das Gas in flüssige oder feste Form überführt, und dabei nachsieht, ob dieser Übergang bei konstantem Druck und konstanter Temperatur erfolgt oder nicht; im ersten Falle hat man es mit einem einheitlichen Stoffe, im zweiten mit einer Lösung zu tun. In dem vorliegenden Falle war bekannt, dass sich der Salmiakdampf unter konstantem Druck zu einheitlichem festem Salmiak verdichtet; dies konnte aber auch daher rühren, und dieser Gesichtspunkt wurde alsbald geltend gemacht, dass im Augenblicke der Verdichtung die beiden Gase sich verbinden. Es blieb also nur übrig, die Lösungsnatur des vorliegenden Dampfes nachzuweisen, ohne dass dieser den Gaszustand aufzugeben brauchte.

Dies Problem wurde von Pebal gelöst, welcher

die ungleiche Geschwindigkeit der Diffusion der verschiedenen Gase hierzu benutzte. Besteht Salmiakdampf aus Ammoniak und Chlorwasserstoff, so muss zufolge eines experimentellen Gesetzes das leichtere Ammoniak schneller durch eine poröse Wand fortwandern, als der schwerere Chlorwasserstoff, und der Dampf muss seine Zusammensetzung ändern, während er im anderen Falle seine Zusammensetzung beibehalten muss. Pebal zeigte, dass beim Diffundieren durch eine poröse Wand von Asbest in der Tat der Rückstand des Salmiakdampfes sauer, der fortgehende Anteil basisch reagierte, genau den Erwartungen gemäss.

Hiergegen wurde wieder geltend gemacht, dass die Scheidewand von Asbest zersetzend auf den Salmiakdampf wirken könne, und Pebal wiederholte daher den Versuch mit einer Scheidewand aus Salmiak, der man dies nicht nachsagen konnte; der Erfolg war der gleiche. Ebenso wurde von anderer Seite gezeigt, dass bei freier Diffusion ohne jede Scheidewand ganz dasselbe Ergebnis erreicht wurde. Die Gegner liessen aber nicht so leicht locker. Sie machten wieder geltend, dass die Diffusion selbst die Zersetzung bewirken könne. Hiergegen wurde wieder mit Recht gesagt, dass die Trennung durch Diffusion darauf beruht, dass die beiden vorhandenen Gase verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit haben; solange die chemische Zersetzung also nicht stattgefunden hat, können auch die Eigenschaften der durch die Zersetzung entstehenden Stoffe sich nicht betätigen. Aber die Gegner erklärten wieder,

dass sie eine ganz kleine Spaltung zuzugeben bereit seien; da durch die Diffusion die vorhandenen Anteile der getrennten Gase immer wieder fortgeführt wurden, so konnte schliesslich ein erheblicher Spaltungseffekt erzielt werden, wie er durch den Versuch nachgewiesen worden war.

Hierauf mussten die Verteidiger der Molekularhypothese die Antwort zunächst schuldig bleiben, da ein Mittel, den Betrag der Spaltung hier zu messen, eben nicht zur Hand war. Doch konnte an einem anderen Beispiele, nämlich dem Chloralhydrat, etwas wie eine solche Messung beigebracht werden. Dieses zeigt gleichfalls eine zu kleine Dampfdichte, und hier war ein Zerfall in Wasser und Chloral angenommen worden. Wenn nun der Chloralhydratdampf hiernach zur Hälfte aus Wasserdampf besteht, so kann ein wasserhaltiges Salz in ihm nicht verwittern (vorausgesetzt, dass sein Wasserdampfdruck kleiner ist, als die Hälfte vom Dampfdrucke des reinen Wassers), während im anderen Falle der Dampf ein trockener Dampf ist, welcher Verwitterung verursachen muss.

Dies war eine ganz richtige und der Zeit (es handelt sich um die sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts) weit voraneilende Überlegung. Leider kam sie nicht so zur Geltung, wie sie es verdient hatte, denn während Wurtz, der diesen Gedanken ausgesprochen hatte, bei dem entsprechenden Versuch das Verhalten des Chloralhydratdampfes gleich dem eines feuchten Dampfes fand, behaupteten die Gegner, das Gegenteil beobachtet zu haben. So

blieb die Sache damals anscheinend unentschieden; die Gegnerschaft war aber inzwischen auf eine einzige Gruppe von Chemikern zusammengeschrumpft, so dass es als nicht sehr dringlich angesehen wurde, für deren Bekehrung (die ohnehin hoffnungslos erschien) noch besondere Anstrengungen zu machen.

In neuerer Zeit ist indessen auch die letzte Lücke in sehr glücklicher Weise ausgefüllt worden, und zwar durch Anwendung ganz fernliegender Tatsachen. Es hatte sich herausgestellt, dass viele Gase, deren Bereitwilligkeit, miteinander zu reagieren, aus der täglichen Laboratoriumspraxis wohlbekannt war, diese Bereitwilligkeit einbüssten, wenn man sie vorher sehr sorgfältig vom Wasserdampf befreit hatte. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass Wasserdampf unter diesen Umständen als ein Katalysator wirkt, d. h. dass er die Wechselwirkung, die bei trockenen Gasen ausserordentlich langsam erfolgt, erheblich beschleunigt. Wenn der Salmiak, der in Dampf verwandelt werden soll, vorher so vollkommen als möglich vom Wasser befreit ist (die Apparate müssen selbstverständlich gleichfalls mit äusserster Sorgfalt getrocknet werden), so zerfällt er beim Verdampfen so langsam, dass man bequem seine normale Dichte beobachten kann. Ebenso verbindet sich ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Ammoniak in trockenem Zustande bis zur Unmerklichkeit langsam, entsprechend der Forderung der Theorie, dass bei katalytischen Beeinflussungen beide Vorgänge, die Verbindung wie die Zerlegung, in gleichem Sinne beschleunigt, bezw. verzögert werden.

Eine andere Frage, die hier unmittelbar sich aufwirft, ist die nach der Genauigkeit des Gay-Lussacschen Gesetzes. Während nämlich das Gesetz der Verbindungsgewichte (und ebenso das Faradaysche Gesetz) sich als so genau erwiesen hat, dass Abweichungen davon bisher überhaupt nicht mit Sicherheit haben nachgewiesen werden können, ist das Gesetz von Dulong und Petit nur eine sehr grobe Annäherung und es erweist sich allgemein, dass die verschiedenen Gesetze über die Erhaltung der Kapazitätsgrössen ganz verschiedene Annäherungen an die Erfahrungen darstellen. Nun ist es bekannt, dass das allgemeine Gasgesetz nicht *genau* für *wirkliche* Gase gilt; alle diese zeigen nämlich individuelle Abweichungen von den einfachen, durch die Gleichung $pv = RT$ dargestellten Verhältnissen. Dieser Gleichung entspricht also nicht ein *wirkliches*, sondern nur ein *ideales* Gas, und damit scheint auch das Schicksal des Gay-Lussacschen Gesetzes besiegelt zu sein: es ist für wirkliche Gase nur ein Annäherungsgesetz oder ein Grenzgesetz.

Ganz hoffnungslos ist indessen die Angelegenheit noch nicht und gerade das letzte Wort *Grenzgesetz* deutet auf den Punkt, wo man etwa noch eine Aussicht auf die Geltendmachung des genauen Gesetzes hätte. „Grenzgesetz" besagt, dass das Gesetz um so genauer gültig ist, je mehr man sich einer gewissen Grenze nähert, und dass bei Erreichung dieser Grenze das Gesetz ganz genau gültig wäre. Allerdings kennen wir von der Mathematik

her eine sehr unangenehme Eigenschaft solcher Grenzen: sie pflegen nämlich in der Unendlichkeit zu liegen und daher unerreichbar zu sein. In unserem Falle gestaltet sich die Sache ganz ähnlich: wir wissen nämlich, dass die Gase um so genauer dem einfachen Gasgesetz gehorchen, je kleiner ihr Druck und je grösser daher ihr Volumen ist. Bei unendlich kleinem Drucke würde sich jedes Gas wie ein ideales verhalten. Die Temperatur hat dagegen keinen erheblichen und insbesondere keinen einseitigen Einfluss auf die Gültigkeit der Gasgesetze; so lassen wir sie beiseite.

Nun braucht allerdings eine physikalische Unendlichkeit durchaus nicht mit einer mathematischen zusammen zu fallen. Eine mathematische Rechnung kann man zu jedem beliebigen Grade der Annäherung ausführen und daher wird jedesmal, wo wir im Endlichen damit stehen bleiben, ein angebbarer Fehler nachbleiben. Wenn dieser auch noch so klein gemacht werden mag, so bleibt er doch immer von endlicher, d. h. angebbarer Grösse. Bei physikalischen Messungen gibt es aber eine Fehlergrenze; was kleiner ist, als der kleinste Unterschied, den wir noch beobachten können, ist für uns praktisch gleich Null geworden, denn wir wissen nicht, ob es vorhanden, und wenn, wie gross es ist; wir wissen nur, dass es jedenfalls kleiner ist, als ein gewisser Wert. Somit verschiebt sich unsere Frage dahin: gibt es experimentell erreichbare Zustände, in denen die Abweichungen vom Gasgesetz kleiner sind, als die Messungsfehler?

Die Antwort hierauf lautet zweifellos Ja; sie ist indessen zunächst mit einem Aber behaftet, welches ihr einen grossen Teil ihres Wertes zu nehmen scheint. Je kleiner nämlich der Druck wird und je mehr sich daher das Gas dem idealen Grenzzustande annähert, um so geringer wird auch die Genauigkeit unserer Druckmessungen und wir wissen daher nicht ganz, ob das Verschwinden der Abweichungen bei kleinen Drucken daher rührt, dass die Abweichungen klein genug, oder daher, dass die Versuchsfehler gross genug geworden sind.

Hier gibt es nun aber noch einen anderen Weg, der uns näher an unser Ziel führt. Die wirklichen Gase zeigen zwar Abweichungen vom einfachen Gasgesetze, aber eben nur Abweichungen, und ihr Verhalten ist im grossen und ganzen doch dem Gesetz entsprechend. Man kann daher ihr wirkliches Verhalten ganz genügend darstellen, wenn man zu dem einfachen Gasgesetz ergänzende Glieder fügt, welche diese Abweichungen ausdrücken, und welche demgemäss die Eigenschaft haben, bei unbegrenzt kleinen Drucken und unbegrenzt grossen Volumen gegen Null auszulaufen. Passt man eine solche Gleichung dem Verhalten eines wirklichen Gases an, und lässt Druck und Volumen gegen Null, bezw. Unendlich auslaufen, so stellt der übrigbleibende Ausdruck nicht nur das Verhalten eines allgemeinen Idealgases dar, sondern das des wirklichen im Grenzfalle kleinsten Druckes und grössten Volumens. Die Frage lautet dann: gehorchen diese einzelnen idealen Gase dem Gesetz von Gay-Lussac innerhalb der Grenzen

der Messung oder nicht? Hier kann man die Messungen unter den günstigsten Umständen ausführen und daher die Genauigkeit so weit treiben, als es die technischen Hilfsmittel der Zeit gestatten, und man kann daher die Gültigkeit des Gay-Lussacschen Gesetzes einer sehr weitgehenden Prüfung unterziehen.

Um eine Vorstellung zu haben, wie diese Prüfung ausgeführt wird, erinnern wir uns des Ausdruckes für das Gesetz von Gay-Lussac, dass nämlich die Konstante R der Gasgleichung $R = pv/T$ für chemisch vergleichbare Mengen verschiedener Gase den gleichen Wert annimmt. Dieser Wert ist nun aber praktisch für verschiedene Gase etwas verschieden, je nachdem diese mehr oder weniger von dem Gasgesetz abweichen; ja er ist für dasselbe Gas verschieden je nach dem Drucke unter dem es steht, da wie bekannt mit steigendem Drucke die Abweichung von dem Gasgesetz zunimmt. Nun können wir aber die oben erwähnten Verbesserungen an dem Gasgesetz anbringen und die entsprechende, vom Einflusse des Druckes und Volumens befreite Konstante R berechnen; diese müsste dann falls das Gesetz von Gay-Lussac streng gilt, für verschiedene Gase gleich ausfallen, wenn man sie auf chemisch vergleichbare Mengen dieser Gase bezieht, da diese Mengen unabhängig von allen Gasmessungen durch die Verbindungsgewichte, bezw. deren Multpeln gegeben sind.

Von allen Formeln, die das Verhalten der wirklichen Gase darstellen sollen, ist am bekanntesten und erfolgreichsten die von Van der Waals ge-

wesen. Sie beruht darauf, dass man sowohl am Volumen wie am Druck des Gases, wie diese experimentell gemessen worden sind, gewisse Korrekturen anbringt. Einerseits verhalten sich nämlich die Gase, besonders deutlich bei starkem Drucke, so, als unterlage nicht ihr ganzes Volumen dem Boyleschen Gesetze, sondern nur ein Teil des gemessenen Volumens, während ein anderer Anteil praktisch inkompressibel ist. Ist daher v wie bisher das ganze Volumen, so wird der dem Boyleschen Gesetze unterworfene Anteil dargestellt werden durch die Differenz $v - b$, wo b der eben erwähnte inkompressible Volumenanteil ist.

Ferner verhalten sich die Gase so, als wirke auf sie neben dem äusseren Druck, der mittelst des Manometers gemessen wird, ein von ihrer Natur unzertrennlicher Druck, der sich als „Binnendruck" jenem äusseren Druck hinzufügt. Dieser Druck erweist sich als in hohem Masse abhängig vom Gesamtvolumen, indem er sehr schnell zunimmt, wenn das Volumen kleiner wird. Die Annahme, dass der Binnendruck umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens ist, hat sich als eine in vielen Fällen genügende Annäherung ergeben. Wir haben demgemäss an Stelle des äusseren Druckes p in die Gasgleichung die Summen dieses Druckes und des Binnendruckes $p + a/v^2$ zu setzen, wo a eine Konstante, nämlich der Wert des Binnendruckes bei dem Volumen eins ist.

Setzen wir diese beiden verbesserten Werte in die Gasgleichung ein, so erhalten wir den Ausdruck

$(p+a/v^2)(v-b) = RT$. Durch Messungen an einem Gase bei verschiedenen Drucken und Volumen erhalten wir die Grundlagen zur Berechnung der beiden Konstanten a und b; indem wir deren Werte in die obenstehende Gleichung einsetzen, können wir R, bezogen auf je ein „Molekulargewicht" (d. h. auf das Verbindungsgewicht oder ein Multiplum desselben) der verschiedenen Gase berechnen und nachsehen, ob wir innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Werte von R für verschiedene Gase erhalten.

Rechnungen solcher Art sind in neuester Zeit mehrfach ausgeführt worden, und sie haben zu dem Ergebnis geführt, dass das Gesetz von Gay-Lussac für die auf den idealen Grenzzustand bezogenen Gase wirklich so genau gilt, als es gegenwärtig geprüft werden kann.

Hierdurch werden wir zu der allgemeinen Ansicht geführt, dass auch die anderen ähnlichen Gesetze, soweit sie sich bisher nicht als genau erwiesen haben, durch eine entsprechende Bearbeitung, welche den veränderlichen Anteil der fraglichen Grösse von dem unveränderlichen sondert, gleichfalls in genaue Gesetze übergeführt werden könnten. Hierüber wird die Zukunft noch manches entscheidende Wort zu sprechen haben. —

Die übliche mechanisch-atomistische Auffassung des Molekularbegriffes zeigt sich nirgend deutlicher, als in den beständig wiederkehrenden Fragen nach der Molekulargrösse flüssiger und fester Stoffe. Solange man bei der rein erfahrungsmässigen Beziehung des Molekularbegriffes zum Gay-

Lussacschen Gesetze der Gasvolumen bei chemischen Verbindungen bleibt, kann natürlich von einem Molekulargewicht bei nicht gasförmigen Stoffen überhaupt nicht die Rede sein, da für solche ein ähnliches Gesetz nicht besteht. Trotzdem finden wir die chemische Literatur seit der Entstehung des Molekularbegriffes angefüllt mit Spekulationen, welche jene Ausdehnung des Begriffes ermöglichen sollten; sie sind zunächst alle ergebnislos geblieben, wie dies gemäss der allgemeinen Auffassung natürlich nicht anders sein konnte.

Erst im vorletzten Dezennium des neunzehnten Jahrhunderts entstand eine Möglichkeit, auf rationelle Weise Molekulargrössen oder Molargrössen in Flüssigkeiten zu bestimmen; allerdings nicht solche von reinen Flüssigkeiten, wohl aber von gelösten Stoffen. Dies geschah durch die Entdeckung J. H. van 't Hoffs, dass in verdünnten Lösungen für die gelösten Stoffe die gleichen Gesetze Geltung haben, wie für Gase. Ebenso nämlich, wie jedes Gas einen jeden Raum, der ihm zu Gebote steht, gleichförmig anzufüllen bestrebt ist und nicht eher sich zu bewegen aufhört, als bis eine solche gleichförmige Verteilung eingetreten ist, so ist auch jeder gelöste Stoff bestrebt, sich in seinem Lösungsmittel solange auszubreiten, bis er überall die gleiche Konzentration angenommen hat. Ein Gas betätigt sein weiteres Ausdehnungsbestreben über den eingenommenen Raum hinaus durch den Druck. Van 't Hoff wies nach, dass auch für gelöste Stoffe ein ganz analoger Druck besteht, der sich nur unter

gewöhnlichen Umständen nicht leicht geltend macht. Die Voraussetzung ist nämlich, dass die Lösung vom weiteren Lösungsmittel durch eine Wand abgeschlossen ist, die dem gelösten Stoffe keinen Durchgang gestattet, wohl aber dem Lösungsmittel. Denn das Lösungsmittel spielt dem gelösten Stoffe gegenüber in dieser Beziehung die Rolle des Raumes bei Gasen. Bei diesen kommt der Druck zustande, wenn das Gas gegen den übrigen Raum durch eine Wand abgeschlossen ist, die das Gas nicht durchlasst, wohl aber den Raum, d. h. die beweglich ist.

Dass wirklich solche Bedingungen geschaffen werden können, wie sie eben als notwendig für die Beachtung des Druckes gelöster Stoffe bezeichnet wurden, hatte bereits lange vorher Wilhelm Pfeffer gezeigt. Dieser hatte an Pflanzenzellen gelegentlich die Entstehung auffällig starker Drucke durch die Einwirkung von reinem Wasser beobachtet und hatte sich bemüht, die Natur dieser Drucke kennen zu lernen, d. h. sie unter Bedingungen zu beobachten, unter denen ihr Zustandekommen vom Willen des Experimentators abhängt. Auf Grundlage noch älterer Versuche von Moritz Traube über Niederschlagsmembranen (die gleichfalls zur Aufklärung biologischer Erscheinungen unternommen worden waren) gelang ihm die Herstellung künstlicher Zellen, welche die Werte solcher osmotischer Drucke zu messen gestatten, und er konnte die hier massgebenden Gesetze feststellen.

Wenn man nämlich die Lösung eines Stoffes, der mit einem anderen einen Niederschlag bilden

kann, in eine Lösung dieses anderen Stoffes mit der Vorsicht bringt, dass sich beide Flüssigkeiten nicht vermischen, so entsteht der Niederschlag nur an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten und hüllt die innere in einen aus dem Niederschlage bestehenden Sack ein. Dieser lässt jene beiden Stoffe nicht mehr durch, denn jede Öffnung, durch welche einer von ihnen durchtreten wollte, wird alsbald von dem dort entstehenden Niederschlage verstopft. Je nach der Natur des Niederschlages entsteht nun entweder eine grobe Mauer oder eine zarte Haut. Im letzteren Falle gestattet die Niederschlagsmembran noch verhältnismässig leicht den Durchgang des Wassers, während nicht nur die membranbildenden Stoffe, sondern auch viele andere nicht durchgelassen werden.

Wie man sieht, erfüllt eine Niederschlagsmembran solcher Art die oben gestellte Bedingung. Sie ist nur, wenn sie nach der Weise von Traube dargestellt wird, äusserst zart und zerreisslich und eignet sich nicht zu Druckmessungen, eben weil sie keinen Druck aushält. Diese Schwierigkeit überwand Pfeffer, indem er die Membran im Innern einer porösen Tonzelle entstehen liess; das Tongerüst verhinderte dann das Zerreissen der Membran. So ermittelte er, dass der Druck, der sich in einer solchen Zelle ausbildet, wenn sie mit einer bestimmten Lösung ausgefüllt ist und in reines Wasser gesetzt wird, der Konzentration dieser Lösung proportional ist, und im übrigen sehr von der chemischen Beschaffenheit des gelösten Stoffes abhängt. Krystal-

loide gaben hohe, Kolloide geringe Drucke. Auch stieg der Druck mit der Temperatur.

Diese Tatsachen blieben in der Literatur der Pflanzenphysiologie verborgen. Zwar hatte Pfeffer in Bonn und Tübingen seine physikalischen, bezw. chemischen Kollegen für die Erscheinung zu interessieren versucht, aber ohne Erfolg. Der Physiker wollte nicht daran glauben, und als ihm der Versuch gezeigt wurde, reagierte er nur durch ein schweigendes Kopfschütteln. Warum der Chemiker die Sache nicht aufnahm, weiss ich nicht. Auf einem gemeinsamen Spaziergange mit seinem botanischen Kollegen erfuhr van 't Hoff zufällig von diesen merkwürdigen Erscheinungen und in seinem Geiste stellten sich die früher vergeblich gesuchten Zusammenhänge alsbald her.

Van 't Hoff zeigte nämlich an den Messungen Pfeffers, dass die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Temperatur und dem Volumen formal genau mit der entsprechenden Abhängigkeit des gewöhnlichen Druckes bei Gasen übereinstimmt. Es besteht somit für gelöste Stoffe das Druckgesetz von Boyle und das Ausdehnungsgesetz von Gay-Lussac. Ferner aber wies er nach, dass der osmotische Druck, den z. B. eine bestimmte Zuckerlösung gegen reines Wasser ausübt, zahlenmässig übereinstimmt mit dem Druck, den die gleiche Zuckermenge ausüben würde, wenn sie sich bei gleicher Temperatur in dem gleichen Raume als Gas oder Dampf befinden würde. Es gilt mit anderen Worten für den gelösten Zucker das Gasgesetz

$pv = RT$, und zwar in solcher Gestalt, dass für chemisch vergleichbare Mengen die Konstante R den gleichen Wert annimmt, wie für Gase. Dieser Schluss, der zunächst auf den nicht eben zahlreichen Messungen Pfeffers beruhte, wusste van 't Hoff in sehr weitem Umfange zu stützen, indem er nachwies, dass jede Operation, durch welche einer Lösung das Lösungsmittel in berechenbarer Weise entzogen wird, auch zur Bestimmung der Konstanten R verwertet werden kann. Hierher gehören insbesondere die Veränderungen des Gefrier- und Siedepunktes von Lösungen. Über diese hatte kurz vorher F. M. Raoult eine Anzahl von Gesetzen aus seinen vielfältigen Beobachtungen abgeleitet. van 't Hoff konnte zeigen, dass diese Gesetze (mit Ausnahme eines einzigen, das sich später als irrtümlich erwies) aus seinem Grundgesetz abgeleitet werden konnten. So waren alle die vielen Messungen Raoults ebensoviele Bestätigungen der Theorie van 't Hoffs geworden.

Wie man sieht, liegt hier eine vollkommen legitime Erweiterung des Molarbegriffes vor, da genau die gleiche hypothesenfreie Definition für die Molargrösse eines gelösten Stoffes wie für die eines gasförmigen Stoffes gegeben werden kann. Es ist wiederum die Stoffmenge, welche im gelösten Zustande einen bestimmten Wert der Konstanten R ergibt. In der Tat hat sich alsbald erwiesen, dass (mit gewissen Ausnahmen, die inzwischen alle ihre Aufklärung gefunden haben), die an Lösungen bestimmten Molargrössen mit den an Dämpfen be-

stimmten übereinkommen, soweit letztere zugänglich sind. Gleichzeitig war aber die Möglichkeit, Molargewichte zu bestimmen, ungemein erweitert worden, da fast ein jeder Stoff in irgendeinem Lösungsmittel aufgelöst werden kann, während nur eine verhältnismässig kleine Anzahl von Stoffen unzersetzt verdampfbar ist. Die auf solche Weise gefundenen neuen Molargewichte erwiesen sich ganz ebenso brauchbar für die chemische Systematik, wie die aus den Dampfdichten abgeleiteten, und so fügten sich die auf dem Boden der Theorie des osmotischen Druckes gewonnenen Ergebnisse naturgemäss in die vorhandenen Beziehungen ein.

Auch auf den festen Zustand hat van 't Hoff seine Anschauungen auszudehnen gewusst, und grundsätzlich wird man solchen Stoffen, die in Gestalt einer verdünnten Lösung in einem festen Gebilde verteilt sind, auch eine bestimmte Molargrösse zuschreiben können. Allerdings ist hier die Schwierigkeit sehr gross, zu genauen Messungen zu gelangen und daher ist der Umfang der hier gewonnenen Ergebnisse noch recht klein. Soweit man es übersehen kann, sind indessen auch die Molargrössen in festen Lösungen von den in Gasen und Flüssigkeiten beobachteten nicht verschieden. Insbesondere hat die früher fast allgemein angenommene Ansicht (die sich allerdings auf keinerlei unzweideutige Tatsachen stützen konnte), dass im festen Zustande die Atome vielfach zusammengesetzte Molekeln bilden, keinerlei Bestätigung gefunden.

Alle diese Bestimmungen von Molargrössen be-

zählen sich als auf solche Stoffzustände, bei denen verhältnismässig wenig wägbare Substanz mit einem grossen Raume verbunden ist. Bei Gasen ist dies unmittelbar ersichtlich. Bei Lösungen stimmen die Gesetze des osmotischen Druckes um so genauer, je verdünnter die Lösungen sind, je grösser mit anderen Worten das Volumen des gelösten Stoffes ist. Über die Molargrösse konzentrierter Lösungen oder gar des Lösungsmittels sagen alle diese Messungen nichts aus. Es gelten mit anderen Worten die Gasgesetze nur von einer gewissen Dichte ab für kleinere Dichten, nicht aber für grössere. Für solche nimmt der Einfluss des Binnendruckes (S. 80) so stark zu, namentlich da er mit dem Quadrate der Dichte wächst, dass von einer Geltung des Gasgesetzes bald nicht mehr die Rede sein kann.

Nun bietet sich hier derselbe Weg an, welcher bei den Gasen beschritten worden ist, um die strenge Geltung des Gay-Lussacschen Volumengesetzes zu prüfen (S. 96): man kann versuchen, auch bei konzentrierten Lösungen die Abweichungen in einen Zweck entsprechenden Ausdruck zu fassen und an den beobachteten Grössen die daraus folgenden Korrekturen anzubringen. Der Weg ist mehrfach beschritten worden, ohne indessen bisher zu einem erheblichen Erfolge zu führen. Das Problem ist in der Tat hier bedeutend verwickelter als bei Gasen, weil man es hier mit den spezifischen Eigenschaften zweier verschiedener Stoffe, des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels zu tun hat, wodurch die Anzahl der Koeffizienten in der entsprechend ver-

wickelteren Gleichung stark wächst. Auch gelangt man bei Lösungen bald in solche Konzentrationen, dass die zugehörigen osmotischen Drucke sich nach Tausenden von Atmosphären beziffern: ein Gebiet, das bei Gasen nur wenig zugänglich ist und daher nur selten betreten wird.

So glänzend und folgenreich diese Gedankenreihe sich für zahlreiche Gebiete der Chemie erwiesen hat, in einer Richtung hat sie nur Enttäuschungen gebracht. Das Verhalten der Gase war im letzten Drittel des neunzehnten Jahrhunderts durch eine Hypothese dargestellt worden, welche damals eine so allgemeine und rückhaltlose Annahme erfuhr, dass sie noch heute von vielen praktisch wie die Wirklichkeit angesehen und behandelt wird, wenn auch die Entwicklung der erkenntnistheoretischen Kritik meist schon dahin gewirkt hat, dass man sozusagen amtlich jene Hypothese für ein blosses Bild erklärt. Es ist dies die kinetische Hypothese, nach welcher die Gase als aus kleinen, elastischen Teilchen bestehend angesehen werden, welche in geschwinder geradliniger Bewegung durcheinander schiessen. Hierdurch konnte einerseits der Druck der Gase als die Folge der Stösse, welche sie auf diese Teilchen auf die Wände ausüben, erklärt werden, anderseits ergab sich eine gute Veranschaulichung der Diffusion. Es lag natürlich äusserst nahe, diese Teilchen mit den Molekeln zu identifizieren und in der Tat kann man unter sehr plausibeln Annahmen aus der kinetischen Hypothese zu dem Schlusse gelangen, dass in gleichen Volumen ver-

schiedener Gase gleich viele solche Teilchen oder Molekeln vorhanden sind, Druck und Temperatur als gleich vorausgesetzt, wie dies die Molekularhypothese verlangt.

Auf die Bedeutung der kinetischen Hypothese für die Physik will ich hier nicht eingehen; für die Chemie hat sie ausser der Veranschaulichung des Molekularbegriffes nichts Erhebliches geleistet. Zwar findet man zahllose Anwendungen in der Gestalt, dass man von den Bewegungen der Molekeln wie von einer bekannten Tatsache spricht; aber irgendwelche gesetzmässigen Beziehungen zwischen messbaren Grössen haben sich hieraus nicht ergeben.*)

Bei der grossen Beliebtheit, deren sich die kinetische Hypothese erfreut, erschien die Erweiterung der Gasgesetze durch van 't Hoff auch als eine willkommene Erweiterung des Anwendungsgebietes der kinetischen Hypothese, und man zögerte nicht, auch den osmotischen Druck als die Folge der Stösse des gelösten Stoffes gegen die halbdurchlässige Scheidewand anzusehen. Indessen hat jeder ernsthaftere Versuch, diesen hypothetischen Vorgang den

---

*) Um jeden Schein von Ungerechtigkeit zu vermeiden, will ich noch erwähnen, daß das Gesetz der chemischen Massenwirkung durch kinetische Betrachtungen mit dem gleichen Ergebnis abgeleitet werden kann, wie man es aus der Beobachtung bezw. der Energetik erhält. Indessen ist dies Resultat bereits dadurch gegeben, daß die kinetische Hypothese eine Darstellung des Gasgesetzes gestattet, die der Erfahrung entspricht. Das Massenwirkungsgesetz kann als eine unmittelbare Folge dieses Umstandes angesehen werden.

Gesetzen der Mechanik zu unterwerfen, auf unlösbare Widersprüche geführt, so dass sich der Entdecker der osmotischen Gesetze zu der Erklärung veranlasst sah, er kümmere sich nicht darum, wie der osmotische Druck im Sinne der kinetischen Hypothese zustande kommt, sondern nur darum, wie gross er ist, und welchen Gesetzen er folgt. —

Erst in neuerer Zeit konnte man einiges auch von Molekulargewichten einheitlicher flüssiger Stoffe hören und es ist daher schliesslich von Interesse, sich klar zu machen, um welche Dinge es sich hier handelt. So ist z. B. durch Eötvös und Ramsay ein Verfahren entwickelt worden, mittelst Messung der Oberflächenspannungen reiner Flüssigkeiten deren Molekulargewichte zu bestimmen. Ebenso liessen sich Messungen über Verdampfungswärmen und die van der Waalsschen Konstanten (S. 96) in gleicher Weise verwerten. Was bedeuten diese Methoden im Sinne unserer hypothesenfreien Betrachtungsweise?

Die Antwort ergibt sich auf Grundlage der früher (S. 84) angestellter Betrachtungen. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass eine ganze Anzahl verschiedenartiger Eigenschaften eine unmittelbare Beziehung zu den Verbindungsgewichten zeigt, dergestalt dass um gleiche Werte dieser Eigenschaft zu ergeben, solche Mengen verschiedener Stoffe betrachtet werden müssen, welche chemisch vergleichbar sind. Man gelangt auf solche Weise also entweder zu den Verbindungsgewichten oder zu rationalen Vielfachen, bezw. Bruchteilen derselben. Nun

erweisen sich jene Methoden der sogenannten Molekulargewichtsbestimmung an Flüssigkeiten bei genauerer Prüfung als auf der Bestimmung solcher Eigenschaften beruhend, die Grössen, die man erhält, sind somit gar keine Molekulargewichte im strengen Sinne, da sie nicht auf dem Gasgesetze beruhen. Sie sind andere stöchiometrische Grössen, welche nur in jedem Falle einfache Verhältnisse zu den Verbindungsgewichten aufweisen. Da man bereitwillig ist, bei reinen Flüssigkeiten Polymerisation nach Bedarf anzunehmen, so kann man leicht jene Zahlen als Molekulargewichte auffassen. Man stellt eben die erforderliche Beziehung durch eine passende Annahme her, ganz ebenso, wie man zwischen Gasdichte und Verbindungsgewicht die erforderliche Beziehung willkürlich hergestellt hat.

Um dies anschaulich zu machen, betrachten wir die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund der Oberflächenspannung. Das erfahrungsmässige Gesetz besagt folgendes: Stellt man aus verschiedenen Flüssigkeiten Kugeln her, so erfordert die Bildung der Oberfläche an ihnen eine bestimmte Arbeit. Macht man die Kugeln so gross, dass bei vergleichbaren Temperaturen*, die Arbeiten zur Bil-

---

*) Vergleichbare Temperaturen sind hier nicht wie bei Gasen gleiche Temperaturen, sondern solche, die gleich weit von den bezüglichen kritischen Temperaturen entfernt sind. Denn bei der kritischen Temperatur wird die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ihrem Dampfe gegenüber gleich Null, gerade wie der Druck eines Gases beim absoluten Nullpunkte gleich Null wird, und für die Oberflächenenergie ist

dung der entsprechenden Oberflächen gleich werden, so stehen die Gewichte der verschiedenen Kugeln im Verhältnis der Verbindungsgewichte, bezw. einfacher Multipeln derselben.

Man erkennt leicht die grosse Analogie dieses Gesetzes mit dem Gesetz von Gay-Lussac, denn dieses lässt sich gleichfalls in der Form aussprechen: lässt man bei vergleichbaren Temperaturen so grosse Mengen der verschiedenen Gase entstehen, dass die entsprechenden Volumenarbeiten gleich sind, so stehen die Mengen dieser Gase im Verhältnis der Verbindungsgewichte bezw. einfacher Multipeln derselben.

Die Analogie ist aber nicht Identität, denn es handelt sich in beiden Fällen um wesentlich verschiedene Eigenschaften, die das eine Mal sich auf Volumenergie, das andere Mal auf Oberflächenenergie beziehen.

Auch die mit der Verdampfungswärme in Verbindung stehenden Methoden zur Ermittlung sogenannter Molekulargewichte an Flüssigkeiten führen auf ganz ähnliche Betrachtungen bezüglich der Entropieänderung bei der Änderung der Formart.

Alle diese Beziehungen stehen somit vermöge ihrer gemeinsamen Beziehung zu den Verbindungsgewichten in regelmässigem Zusammenhang miteinander, aber sie definieren ebensowenig unmittelbar gleichwertige Grössen, wie dies die Atomgewichte,

---

daher die kritische Temperatur ebenso ein natürlicher Nullpunkt, wie es der absolute Nullpunkt für die Volumenergie der Gase ist.

die Molargewichte und die elektrochemischen Äquivalente tun. Allerdings bestehen Zusammenhänge, welche unmittelbare Beziehungen zwischen den Oberflächenenergien und den Verdampfungswärmen herstellen, und insofern sind die nach diesen beiden Methoden ermittelten stöchiometrischen Grössen noch engere Verhältnisse zu erwarten. Aber vom Gasgesetz bleiben diese Werte immerhin so weit getrennt, dass eine durchgehende Übereinstimmung nicht vorausgesetzt werden kann und der Ausdruck „Molekulargewicht“ für die auf solchem Wege gefundenen Grössen nur die Bedeutung einer Vermutung hat. —

Überblicken wir das Gesamtergebnis der angestellten Betrachtungen, so finden wir, dass es jedenfalls möglich ist, die vielen Gesetzmässigkeiten, welche sich an Gasen, gelösten Stoffen und reinen Substanzen ergeben haben, in hypothesenfreier und einfacher Gestalt auszudrücken. Insbesondere können wir sagen, dass der sachliche Inhalt des Molekularbegriffs bei Gasen, Dämpfen und gelösten Stoffen erschöpfend durch den Satz gekennzeichnet wird, dass solche Mengen, für welche die Konstante R in der Gasgleichung pv = RT denselben Wert hat, sich als chemisch vergleichbar erweisen und dass sie sich insbesondere als vorwiegend zweckmässig für die Systematik der organischen Verbindungen bewährt haben. Die Konstante R, welche sich insofern als eine sehr wichtige Grösse herausstellt, lässt sich am besten als die Gasinvariante bezeichnen. Es ist schon bei früherer Gelegenheit auf die grosse

Wichtigkeit hingewiesen worden, welche der Begriff der Invarianten (dessen Bedeutung in der Mathematik längst offenbar geworden ist) auch für die physischen Wissenschaften, insbesondere auch für die Chemie hat. Hier finden wir einen neuen Fall vor, der gleichzeitig eine bequeme Veranschaulichung des physischen Invariantenbegriffes darstellt.

Die Gasgleichung $pv = RT$ oder $R = pv/T$ besagt nämlich, dass welche Zustandsänderungen wir auch bezüglich Druck, Volumen und Temperatur mit einer gegebenen Gasmenge vornehmen mögen, wir auf keine Weise den Wert der Grösse R ändern können, denn stets ändert sich bei willkürlicher Wahl zweier dieser Grössen die dritte so, dass R unverändert bleibt. Das Gesetz von Gay-Lussac und der daraus abgeleitete Molekularbegriff besagt nun weiter, dass sogar bei chemischen Änderungen die Gasinvariante R entweder unverändert bleibt, oder sprungweise ein einfaches Multiplum ihres früheren Wertes wird. Ich muss gestehen, dass die Aussicht auf eine verallgemeinerte Auffassung der Naturgesetze, die sich durch solche Betrachtungen öffnet, mir an Wert der Molekularhypothese nicht nachzustehen scheint.

Vierte Vorlesung.

Isomerie und Konstitution.

Durch die allgemeine Auffassung der nicht elementaren Stoffe als Verbindungen der elementaren Atome, deren geschichtliche Entwicklung wir in den früheren Vorlesungen betrachtet haben, war eine Anzahl von Fragen entstanden, die zunächst noch kaum vorausgesehen waren, später aber in den Vordergrund der chemischen Forschung traten und den Hauptgegenstand der wissenschaftlichen Erörterungen in der Chemie der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts gebildet haben. Es sind dies die Fragen nach der Art, wie die beteiligten Atome sich zur Verbindung zusammenschliessen, mit anderen Worten nach dem, was man gegenwärtig die Konstitution der chemischen Verbindungen nennt.

Solange die Chemie vorwiegend einfachere Verbindungen kannte, trat diese Frage kaum auf. Dalton selbst liebte seine Atome sich bildlich in Gestalt von schwarzen und weissen Kreisen zu veranschaulichen und hat alsbald bei der Veröffentlichung seiner Theorie eine Anzahl solcher Bilder für die ihm bekannten Verbindungen gegeben. Irgendwelche bestimmte Prinzipien sind hierbei kaum

zu erkennen, wenn es nicht die Neigung zu möglichst symmetrischer Anordnung ist, welche sich seit dem als ein meist unbewusster) Leitfaden für ähnliche Veranschaulichungen bis auf den heutigen Tag betätigt hat. In der Tat kann über die Art der Verbindung zweier Atome miteinander gar keine Verschiedenartigkeit der Auffassung entstehen: sie sind eben wechselseitig miteinander verbunden. Erst bei drei und mehr Atomen treten mehrere Möglichkeiten ein. So sehen wir auch, dass Konstitutionsfragen erst entstanden, nachdem eine grössere Anzahl mannigfaltig zusammengesetzter Verbindungen bekannt geworden war.

Geschichtlich bemerken wir das erste Auftreten von Konstitutionsfragen bei der Betrachtung der Sauerstoffsalze, solcher Salze, welche neben Metall ein nichtmetallisches (oder auch metallisches) Element und ausserdem Sauerstoff enthalten. Mit der ersten Entwicklung genauerer Kenntnisse über die chemischen Verbindungen waren ja die Salze ganz besonders in den Vordergrund getreten, und es konnte bereits mehrfach auf die entscheidende Rolle hingewiesen werden, welche ihre Theorie für die Entwicklung der allgemeinen Anschauungen spielte. So hatte denn auch das Studium der Salze zu der Kenntnis einer fundamentalen Tatsache bezüglich ihrer Konstitution geführt, die allerdings so offenkundig war, dass sie als „selbstverständlich" betrachtet wurde, d. h. dass sie kein weiteres Nachdenken zu erfordern schien.

Diese Tatsache war die binäre Natur der Salze.

So gut wie die ganze Chemie vom Anfange des neunzehnten Jahrhunderts war eine Chemie der Salze und insbesondere die analytische Kennzeichnung der verschiedenen Elemente beruhte ganz vorwiegend auf dem Verhalten ihrer salzartigen Verbindungen. Nun ist es die erste allgemeine Tatsache, die sich bei der analytischen Chemie auf nassem Wege, welche wegen ihrer viel grösseren Schnelligkeit und Mannigfaltigkeit die aus der Probierkunst entstandene ältere Analyse auf trockenem Wege in der Schmelzhitze verdrängt hatte, dem Forscher darbietet, dass jedes Salz zwei charakteristische Reaktionen aufweist, eine für die Säure und die andere für die Base; jede dieser Reaktionen ist von dem anderen Teil unabhängig. So konnten die Salze gar nicht anders als binär aufgefasst werden, und jeder Versuch einer Theorie der chemischen Verbindungen musste diesen Umstand in erster Linie zum Ausdruck bringen.

So haben wir z. B. gesehen, dass Richter ohne weiteres die Salze als Verbindungen von Säuren und Basen auffasste, denn durch das Zusammenbringen dieser Stoffe, was fast immer in wässeriger Lösung geschah, entstanden die Salze ohne nachweisbare Nebenprodukte. Seit Lavoisier wurden beide Stoffarten als Oxyde angesehen und bis auf den heutigen Tag drückt der Name Sauerstoff diese theoretische Anschauung bezüglich der Säure aus, so genau wir uns inzwischen von ihrer Unrichtigkeit überzeugt haben.

Dieser Auffassung zufolge wurde unter anderem auch das Chlor als ein Oxydationsprodukt der Salz-

säure angesehen und oxydierte Salzsäure genannt, da es durch die Einwirkung oxydierender Stoffe auf Salzsäure erhalten wird. Nachdem die Salzsäure als Chlorwasserstoff erkannt worden war, sah man das Chlor als das Oxyd eines unbekannten Elements Murium an. Die alten, in den Apotheken noch am längsten erhalten gebliebenen Namen Kalium muriaticum und oxymuriaticum für Kaliumchlorid und -chlorat sind ähnliche sprachliche Fossilien untergegangener Theorien, wie der Name Sauerstoff eines ist.

Diese allgemein angenommene Salztheorie fand Berzelius vor, als er eine Theorie der chemischen Verbindungen für die Zwecke einer systematischen Bearbeitung des ganzen Gebietes seiner Wissenschaft in seinem Lehrbuche zu entwickeln unternahm und bestätigte sie sich durch die Ergebnisse seiner elektrolytischen Versuche, über welche alsbald berichtet werden soll. Es darf uns nicht wundernehmen, dass seine Theorie, deren Geburtszeit in den beiden ersten Jahrzehnten des neunzehnten Jahrhunderts liegt, einen elektrochemischen Charakter erhielt. Denn bis vor einigen Dezennien ist die Chemie dazu verurteilt gewesen, jeden erheblichen Fortschritt, den die benachbarten Wissenschaften erzielten, in ihren eigenen Theorien abzuspiegeln. Als durch Galilei und seine Schüler die wissenschaftliche Mechanik aufblühte, war die Chemie mechanisch und die chemischen Reaktionen wurden durch Spitzen, Schneiden und Haken an den Atomen erklärt. Als dann Newton seine Verallgemeinerung des Schwere-

begriffes ausgesprochen hatte und die Idee der allgemeinen Anziehung in den Vordergrund getreten war, führte man die chemische Verbindung auf Anziehung zwischen den Atomen zurück. So war es nahezu unvermeidlich, dass die grossen Entdeckungen Galvanis und Voltas alsbald im Lager der Chemiker die Frage auslösten, ob nicht vielleicht die chemischen Vorgänge auf elektrische Eigenschaften der Atome zurückgeführt werden konnten. Demgemäss sehen wir alsbald verschiedene elektrochemische Theorien entstehen, von denen die von Berzelius den grössten Einfluss und die längste Dauer gehabt hat.

Berzelius' Theorie beruhte wesentlich auf den Ergebnissen einer Jugendarbeit, die er im Verein mit Hisinger über das Verhalten der Salze unter dem Einflusse des elektrischen Stromes ausgeführt hatte. Hierbei stellte sich heraus, dass die Säuren sich am positiven Pole, die Basen oder Metalle am negativen ausschieden. Ob Metall oder Base erschien, war wesentlich davon abhängig, ob das Metall neben dem Wasser der Lösung bestehen konnte. War es der Fall, so erschien das Metall, anderenfalls erschien die Base und daneben gleichzeitig Wasserstoff, ebenso wie Sauerstoff neben der Säure zu erscheinen pflegte. Hier waren offenbar zwei verschiedene Auffassungen möglich: entweder wurde das Metall als das eigentliche Ausscheidungsprodukt angesehen, und der Wasserstoff, der neben der Base erschien, war das Produkt der Einwirkung des wasserzersetzenden Metalls auf das Lösungswasser. Oder die Base nebst

Wasserstoff waren das primäre Ausscheidungsprodukt; dann entstanden sekundär solche Metalle, welche durch den naszierenden Wasserstoff aus ihren Oxyden, den Basen reduziert werden. Berzelius entschied sich für die zweite Auffassung, offenbar weil die Herstellung der Salze aus Säure und Base eine noch häufigere und gewohntere Operation war, als die aus Säure und Metall unter Verdrängung des Wasserstoffs; wohl auch, weil bei den sauerstoffhaltigen Säuren der andere Anteil des Salzes, der neben dem Metall angenommen werden musste, überhaupt nicht für sich bekannt war. Bei den einfachst zusammengesetzten Salzen, den Halogenverbindungen, war dieser Bestandteil allerdings bekannt, er ist das elementare Halogen.

Aber es ist schon erwähnt worden, dass die Sauerstoffsäurentheorie zuliebe die Halogene selbst als sauerstoffhaltig angesehen wurden. Als dann, wesentlich durch die Forschungen Humphry Davys die elementare Natur der Halogene sich herausgestellt hatte, musste man allerdings jene Theorie aufgeben. Anstatt aber, wie Davy folgerichtig forderte, nun auch die gesamte Betrachtung der Salze auf den Typus der Halogenenverbindung zu beziehen und daher den durch Metalle vertretbaren Wasserstoff als den charakteristischen Bestandteil der Säuren anzusehen, zog man es vor, den nötigen Schritt nur halb zu tun. Die Halogensalze freilich musste man auffassen, wie man sie fand; die Gruppe der Sauerstoffsalze aber liess man unter der suggestiven Wirkung jenes alten Namens bestehen und begnügte

sich mit der unerklärten Tatsache, dass beide Arten chemischer Verbindungen trotz ihrer wesentlich abweichenden Konstitution sich so auffallend übereinstimmend verhalten. Erst eine viel spätere Entwicklung, bei welcher auch die ganze elektrochemische Theorie zu Falle kam, hat diesen systematischen Widerspruch beseitigt.

Einstweilen zeigte sich Berzelius trotz dieses Fehlers als ein Meister der Systematik. Nach dem Vorbilde der Bildung der Salze aus einem positiven und einem negativen Bestandteile sah er alle chemischen Verbindungen in ähnlicher Weise als binär konstituiert an. Alle Elemente ordnete er entsprechend der von Volta für die elektromotorische Wirkung aufgestellten Spannungsreihe in eine chemische Spannungsreihe vom positivsten Elemente, dem Kalium, bis zum negativsten, dem Sauerstoff. Wenn daher irgend zwei Elemente sich zu einer binären Verbindung vereinigten, so ergab sich aus ihrer Stellung in der Spannungsreihe alsbald, welches der positive und welches der negative Bestandteil war. Verbindungen aus mehreren Elementen wurden als aus binären Verbindungen nach demselben Schema bestehend betrachtet, indem einer der zusammengesetzten Bestandteile der Verbindung wieder als positiv, der andere als negativ, entsprechend seiner Zusammensetzung, angesehen wurde. So wurde das basische Oxyd der Salze als positiv, das saure als negativ aufgefasst. Wenn zwei Salze, wie Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat im Alaun, sich zu einem Doppelsalze verbinden, so ergibt sich aus der Kennt-

nis von der vorwiegend sauren Natur des Aluminiumsalzes wiederum, dass dieses die negative Rolle gegenüber dem positiven Kaliumsulfat spielt; nur werden die elektrochemischen Gegensätze naturgemäss um so geringfügiger, je zusammengesetzter die Bestand teile sind, weil ein um so grösserer Teil der ursprünglichen Polarität bereits erschöpft ist. Im gleichen Masse begannen gelegentlich Unsicherheiten über den positiven und negativen Charakter der angenommenen näheren Bestandteile verwickelterer Verbindungen aufzutreten.

Wie man sieht, ist der systematische Gedanke dieser Anordnung der chemischen Verbindungen von dem Verhalten der Salze in wässeriger Lösung hergenommen. Es ist daher kein Wunder, dass er sich nur so lange bewährte, als die Salze den Hauptteil der Chemie ausmachten. Es waren mit anderen Worten die Widersprüche und Unzulänglichkeiten dort zu erwarten, wo nicht salzartige Verbindungen vorwiegen, in der organischen Chemie.

Zunächst trat ein anderes Problem in den Vordergrund, dessen erster Fall noch in der Familie der Salze, aber allerdings auf dem Grenzgebiete zwischen anorganischen und organischen Verbindungen beobachtet wurde. Es handelte sich um eine Erweiterung der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften. Die allgemeine Auffassung, die sich aus der Erkenntnis des Verhältnisses zwischen Elementen und Verbindungen und aus der Entwicklung des Begriffes des chemischen Individuums ergeben hatte, war, dass ein jeder ein-

zelne Stoff nicht minder durch seine Zusammensetzung gekennzeichnet ist, als durch seine Eigenschaften. Mit der Entstehung dieser Erkenntnis war auch die Entstehung der erfahrungsgemässen Meinung verbunden, dass dieser Zusammenhang eindeutig und wechselseitig ist, dass mit anderen Worten weder Stoffe von gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften, noch Stoffe von gleichen Eigenschaften verschiedene Zusammensetzung haben können.

Von diesen beiden Sätzen hat sich nur der zweite dauernd bewährt: es ist bis auf den heutigen Tag noch kein Fall bekannt, dass zwei Stoffe gleiche Eigenschaften bei verschiedener Zusammensetzung zeigen können. Eines Beweises durch die Erfahrung bedurfte der Satz nur im physikalischen Sinne; denn gleiche chemische Eigenschaften auch gleiche Umwandlungsprodukte bei entsprechender Behandlung mit anderen Stoffen definitionsgemäss bedingen, so bedeutet Gleichheit der chemischen Eigenschaften von vornherein Gleichheit der Zusammensetzung.

Demgemäss erregte der folgende Umstand alsbald die Aufmerksamkeit der chemischen Kreise. Zwei noch wenig bekannte junge Forscher, Justus Liebig aus Giessen (1803 bis 1873) und Friedrich Wöhler aus Frankfurt (1800 bis 1882) hatten unabhängig voneinander auf ganz verschiedenen Gebieten gearbeitet. Liebig, der sich durch seine in der Dachkammer der Apotheke, in der er Lehrling war, ausgeführten Arbeiten über das Knallquecksilber (glücklich aus der Apotheke heraus, aber in die Auf-

merksamkeit einflussreicher Personen hineinexplodiert hatte, war nach Paris gegangen und hatte dort in Gay-Lussacs Laboratorium diese Forschungen mit Erfolg fortgesetzt. Es war ihm unter der Leitung des Meisters sogar gelungen, den gefährlichen Stoff zu analysieren und er hatte ihn als das Quecksilbersalz einer Säure gekennzeichnet, deren Zusammensetzung (in moderner Schreibart) er zu HCNO bestimmte. Anderseits hatte Wöhler aus dem Blutlaugensalz das Kaliumcyanat, aus diesem die Cyansäure und andere Salze derselben hergestellt: eine Untersuchung, die ihn später zu der Entdeckung der ersten künstlichen Darstellung einer organischen Verbindung, des Harnstoffes, führte. Auch er hatte seinen Stoff analysiert und für die Cyansäure die Zusammensetzung HCNO gefunden. Beide hatten die Übereinstimmung ihrer Analysen nicht bemerkt, dem Scharfsinne von Berzelius entging aber diese merkwürdige Sache nicht. Gemäss der damals allgemeinen Überzeugung von dem eindeutigen Zusammenhange zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung und angesichts der Tatsache, dass die Eigenschaften dieser anscheinend gleich zusammengesetzten Verbindungen durchaus verschieden waren, erörterte er zunächst die möglichen Irrtümer, welche dem einen oder anderen Forscher begangen sein könnten. Diese, von denen jeder sich der Richtigkeit seiner Analysen versichert hatten, waren natürlich geneigt, jeder dem anderen den Fehler zuzuschieben und es wäre beinahe zu einer Fehde zwischen ihnen gekommen. Glücklicherweise zogen sie es vor, in

persönlicher Aussprache sich Klarheit über die Angelegenheit zu suchen. Das Ergebnis dieser Begegnung war eine lebenslängliche Freundschaft, welche in der Geschichte der Chemie ebenso gross und vorbildlich dasteht, wie die Freundschaft zwischen Goethe und Schiller in der Geschichte der schönen Literatur.

Sachlich überzeugten sie sich, dass keiner von ihnen einen Analysenfehler begangen hatte. Sie gaben darüber öffentlich Rechenschaft und die Chemikerwelt, vor allen ihr geistiger Führer Berzelius musste die Tatsache ins Auge fassen, dass es wirklich Stoffe geben kann, die bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften aufweisen, und, was gleichzeitig zugefügt werden mag, keine einfache gegenseitige Umwandlung zeigen, wie etwa Eis und Wasser.

Berzelius fand sich mit dieser Entdeckung in gewohnter Meisterschaft ab. Seine Grösse bestand wesentlich darin, dass er die vereinzelten Tatsachen, die der Tag brachte, mit anderen, deren Ähnlichkeit bis dahin übersehen worden war, in Zusammenhang zu bringen und das grundsätzlich Allgemeine an ihnen in klarer und entwicklungsfähiger Form auszusprechen wusste. Diese Fähigkeit hat er im vorliegenden Falle wieder glänzend bewährt und die von ihm geschaffene Gedankenbildung hat bis auf den heutigen Tag gedauert; sogar die von ihm vorgeschlagenen Namen sind noch immer in Gebrauch und werden es für absehbare Zeit bleiben.

Allerdings hat Berzelius die Aufnahme dieser

neuen Tatsachengruppe in den regelmässigen Bestand der Wissenschaft nicht auf einmal vollzogen. Nachdem alle Möglichkeiten ausgeschlossen waren, dass im vorliegenden Falle ein Versehen die Gleichheit der Zusammensetzung vortäuschen könnte, hat er zunächst ausgesprochen, dass man den Satz aufgeben müsse, dass ohne Ausnahme gleicher quantitativer Zusammensetzung gleiche Eigenschaften entsprechen. Die Ursache der vorhandenen Unterschiede hat er alsbald als überzeugter Anhänger der Atomhypothese darauf zurückgeführt, dass die gleichen Atome solcher Verbindungen „auf verschiedene Weise zusammengelegt" seien. Derselbe Gedanke wurde alsbald von Dumas ausgesprochen, welcher auf die Allotropie der Elemente, z. B. die Verschiedenheiten zwischen Kohle, Graphit und Diamant, oder die Verschiedenheiten des roten und weissen Phosphors, sowie auf die schon einige Jahre vorher von Mitscherlich allgemein ausgesprochene Tatsache der Polymorphie hinwies, derzufolge nicht selten „derselbe" Stoff in verschiedenen Kristallformen vorkommt. Allerdings waren dies Fälle, in welchen die verschiedenen Formen einer gegenseitigen Umwandlung fähig sind, oder wo eine solche Fähigkeit wenigstens grundsätzlich vorausgesetzt wurde.

Aber auch ein Fall, wo bei gleicher Zusammensetzung eine gegenseitige Umwandlung nicht bekannt war, wurde bald entdeckt. In einer nach mehreren Seiten folgenreichen Untersuchung über die flüssigen Ausscheidungen in komprimiertem Leuchtgas (in

welcher unter anderen Stoffen das Benzol zuerst beschrieben wurde) hat Michael Faraday einen Kohlenwasserstoff gekennzeichnet, welcher dieselbe Zusammensetzung besass, wie das lange bekannte ölbildende Gas, dagegen andere Eigenschaften und insbesondere eine doppelt so grosse Dichte in Gasform.

Endlich hatte Berzelius selbst einen Fall unter Händen, welcher ihm mehr als alle früheren davon überzeugte, dass hier in der Wissenschaft eine neue Begriffsbildung notwendig war. Bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure war gelegentlich eine Säure erhalten worden, welche mit der gewöhnlichen Weinsäure in der Zusammensetzung und der Salzbildung wesentlich übereinstimmte, aber gewisse abweichende Eigentümlichkeiten (Krystallwassergehalt, unlösliches Kalksalz usw.) zur Schau trug, welche auch beim Umkristallisieren, Umwandeln in Salze u. dergl. bestehen blieben. Berzelius verschaffte sich ausreichende Mengen dieser „Traubensäure“ und überzeugte sich nicht nur davon, dass sie von der Weinsäure charakteristisch verschieden ist, sondern auch davon, dass sie und ihre Salze genau die gleiche Zusammensetzung wie die Weinsäure und ihre Salze haben. Dabei war die Ähnlichkeit beider Säuren so gross, dass auch der Faradaysche Fall, dass die eine Verbindung doppelt soviel Atome enthielt wie die andere, ausgeschlossen erschien; ein eindeutiger Nachweis hierfür war allerdings damals nicht zu erbringen und gegenwärtig wissen wir, dass

wenigstens im festen Zustande die Weinsäure zur Traubensäure gerade in einem solchen Verhältnis vom einfachen zum doppelten steht.

So führte denn Berzelius Begriff und Namen der Isomerie für Stoffe von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften ein, und unterschied zwischen Metamerie und Polymerie, je nachdem die Formeln der beiden Verbindungen übereinstimmend sind oder im Verhältnis von Vielfachen zueinander stehen. Wie bekannt, benutzen wir noch heute sowohl Namen wie Begriff.

Als Ursache oder Erklärung der Verschiedenheit der Eigenschaften bei Gleichheit der Zusammensetzung sah Berzelius in Übereinstimmung mit seinen Zeitgenossen die Verschiedenheit der näheren Anordnung der Atome an. Auch hier war seine wissenschaftliche Vorsicht und Umsicht bewunderungswürdig, denn er setzt in seinem Jahresbericht weitläufig auseinander, dass die Produkte, die man als Spaltungsstücke von Verbindungen erhält, durchaus nicht notwendig als besondere Gruppen in dieser Verbindung bestehen müssen und benutzt eine Zeichnung, in welcher die sieben Atome der Magneteisensteins, Fe_3O_4 in Gestalt von Kreisen nebeneinander abgebildet sind, um daran die Möglichkeit verschiedener Zersetzungsarten bei gleicher Zusammensetzungsart der Verbindung zu erläutern. Indessen ist dieser vorsichtige Standpunkt später von ihm und den anderen Forschern verlassen worden, denn tatsächlich gibt es gar kein anderes Mittel, sich Anschauungen über diese (hypothetische)

Frage zu verschaffen, als das Studium der chemischen Umwandlungen und die Beachtung der Gruppen, welche dabei dauerhafter zusammenbleiben. Es muss mit anderen Worten allgemein bei derartigen Untersuchungen die Voraussetzung gemacht werden, dass die Konstitution der Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte eines gegebenen Stoffes mit der dieses Stoffes selbst übereinstimmt. Wenn dann zwischen den Ergebnissen verschiedenartiger Eingriffe in den gleichen Stoff Widersprüche entstehen, so pflegt diejenige Reaktion, welche sich der übrigen Systematik am besten anschliesst, als die normale angesehen zu werden, während man bei der anderen eine eintretende Konstitutionsänderung annimmt. Dass ein solches Verfahren einige Willkür enthält, ist nicht in Abrede zu stellen; auch tritt sie in den Ergebnissen deutlich hervor, da die ganze Geschichte der Chemie seit dieser Zeit mit Diskussionen erfüllt ist, welche von dem Mangel an Eindeutigkeit in den Prinzipien der Konstitutionsbestimmung herrühren.

Der Gedanke von dem engeren Zusammenhang gewisser Atomgruppen in der Molekel gewann zunächst Gestalt in der Theorie der Radikale. Diese war eine naturgemässe Entwicklung des elektrochemischen Dualismus, denn die von diesem als Bestandteile der Sauerstoffsalze angenommenen Oxyde stellten bereits die einfachsten Fälle solcher Radikale dar. Das Studium des Cyans und des Ammoniaks und ihrer Verbindungen zeigte die grosse Ähnlichkeit auf, welche gewisse zusammengesetzte Stoffe mit elemen-

taren haben können: Cyan ist durchaus den Halogenen, Ammonium den Alkalimetallen vergleichbar.

Viel mannigfaltiger und gleichzeitig unbestimmter wurde der Begriff des Radikals durch die Entwicklung der organischen Chemie. Da in den hierhergehörigen, nicht salzartigen Verbindungen dem Dualismus der elektrochemischen Theorie zuliebe gleichfalls positive und negative Bestandteile näherer und fernerer Ordnung angenommen werden mussten, für welche das chemische Verhalten nur unbestimmte Anhaltspunkte gab, die vielfach in widersprechender Weise aufgefasst werden konnten, so entstand hier bereits ein ergiebiger Boden für chemische Streitigkeiten. Diese Unbestimmtheit war ein Zeichen, dass die elektrochemische Betrachtungsweise auf dem neuen Gebiete wenig zweckmässig war und bereitete somit einen Widerspruch gegen sie vor.

Aber bald wurden die Widersprüche noch schlimmer, nämlich bestimmter. Wasserstoff galt als ein positives, Chlor als ein negatives Element; es war also ausgeschlossen, dass Chlor in einer Verbindung dem Wasserstoff einer anderen entsprechen könne, wie sich z. B. Wasserstoff und Natrium in ihren Verbindungen z. B. dem Chlorwasserstoff und dem Chlornatrium, entsprechen. Und dennoch wurden zahlreiche organische Verbindungen entdeckt, welche zueinander in der Beziehung standen, dass sie im allgemeinen gleiche Zusammensetzung hatten, nur war in den einen an Stelle einer Anzahl Wasserstoffatome eine gleiche Zahl von Chloratomen vorhanden. Dies war kein äusserer Zufall, denn durch Behandeln

mit Chlor konnte man die Wasserstoffverbindung in die Chlorverbindung verwandeln, wobei der allgemeine Charakter des Stoffes nicht erheblich verändert wurde. Später gelang es sogar, durch naszierenden Wasserstoff umgekehrt das Chlor auszutreiben und den früheren Stoff wieder herzustellen. Es konnten also zweifellos in diesen organischen Verbindungen Chlor und Wasserstoff sich gegenseitig vertreten oder substituieren.

Für die wissenschaftliche Verwertung dieser Entdeckung war es eine entscheidende Frage, wie sich Berzelius zu ihr stellen würde. Denn dieser grosse Chemiker nahm damals die Stellung eines Grossmeisters und Gewissensrates in der Wissenschaft, die ihm so viel verdankte, ein. In seinem Jahresberichte stellte er jahraus, jahrein nicht nur die wissenschaftlichen Leistungen der Zeit zusammen, sondern er stellte auch deren wissenschaftlichen Kurs fest und seinem Urteil pflegten sich die Zeitgenossen um so bereitwilliger zu unterwerfen, als er durch eine lange Reihe von Jahren dessen Sicherheit und Unparteilichkeit erwiesen hatte. Wesentlich hat Berzelius immer an den Grundsätzen festgehalten, die er bei früheren Gelegenheiten oft genug ausgesprochen hatte, dass nämlich alle Theorien nur dazu vorhanden seien, die Tatsachen zu ordnen und übersichtlich zu machen und dass somit jede Theorie zu verwerfen ist, die diesen Forderungen nicht genügt. Auch waren ihm die psychologischen Beschränkungen und Schwierigkeiten in der Anwendung dieser Grundsätze nicht unbekannt geblieben; äussert er doch

gelegentlich selbst in einer Polemik, dass die Gewohnheit einer theoretischen Ansicht, die sich während langer Zeit bewährt hat, so tiefgewurzelt werden kann, dass man schliesslich ganz ausserstande ist, sie von den Tatsachen zu unterscheiden, zu deren Veranschaulichung sie erfunden worden ist. Jetzt kam es, dass Berzelius selbst ein Beispiel zu dieser psychologischen Wahrheit lieferte; er hatte durch seine ganze arbeitsreiche Laufbahn ein so gutes Auskommen mit seiner Theorie des elektrochemischen Dualismus gefunden, dass er sich nicht die Frage stellte, ob es nicht doch Teile der Wissenschaft geben könne, die durch die Theorie keinen angemessenen Ausdruck fanden, sondern dass er die Grenzen der elektrochemischen Theorie mit den Grenzen der Wissenschaft verwechselte und daher alles, was über diese Theorie hinauswies, als unwissenschaftlich bekämpfte.

Das Ergebnis war ein langer und heftiger Kampf zwischen Berzelius und den jüngeren Forschern in den neuen Wissenschaftsgebieten. Als zuerst französische Chemiker, namentlich Dumas und Laurent, auf die Vertretbarkeit des Wasserstoffs organischer Verbindungen durch Chlor hingewiesen hatten, entstand zunächst unter den in Berzelius' Anschauungskreise aufgewachsenen anderen Chemikern ein so grosser Sturm des Widerspruches, dass Dumas sich beeilte zu erklären, er habe die Sache nur formal gemeint, während Laurent an der wirklichen Substitution des Chlors für Wasserstoff festhielt. Liebig veröffentlichte in seinen Annalen einen

scherzhaften Privatbrief Wöhlers an Berzelius, in welchem dieser die Substitutionstheorie lächerlich machte und Berzelius schien den Sieg behalten zu sollen. Aber die oberste Instanz, die auch für Berzelius massgebend war, die Erfahrung, entschied zugunsten der Neuerer. Immer mehr Tatsachen sprachen dafür, dass bei diesen Vertretungen von Wasserstoff durch Chlor Stoffe entstehen, die mit den Ausgangsstoffen eine übereinstimmende Konstitution haben und so bekehrte sich ein Gegner nach dem anderen. Wenn sie auch nicht Dumas unbedingt folgten, der „mit der ihm eigenen Hastigkeit im Schliessen" (Berzelius) alsbald wieder behauptet hatte, dass für die Eigenschaften der chemischen Verbindungen die „Stellung" alles, die Natur des chemischen Elements, das diese Stellung einnahm, gar nichts zu bedeuten habe, so konnte doch nicht in Abrede gestellt werden, dass unter Umständen die sonst gewohnten Beeinflussungen der Verbindungen durch die Natur ihrer Elemente unerwartet weit zurücktraten.

Berzelius freilich gab nicht nach, aber seine Truppen verliessen ihn. Liebig, der anfangs zu den glühendsten Bewunderern des grossen Schweden gehört hatte, der dessen Herz bei persönlicher Begegnung im Sturme gewonnen hatte, wurde durch diesen Streit mehr und mehr in einen Gegensatz zu dem verehrten Altmeister gedrängt, der diesen zu bitteren und ungerechten Angriffen veranlasste, bis schliesslich ein offener Bruch nicht mehr zu vermeiden war. Die wissenschaftlichen Deutungen,

durch welche Berzelius die elektrochemische Theorie mit den täglich neu entdeckten Tatsachen der organischen Chemie in Einklang zu bringen versuchte, wurden immer gezwungener und ungenügender, und schliesslich sah sich der Mann, der durch ein Menschenalter das wissenschaftliche Denken in seinem Gebiete bestimmt und geführt hatte, fast von allen Mitarbeitern im neuen Gebiete verlassen.

Berzelius erlebte hier ein Schicksal, dass fast keinem Führer in der Wissenschaft erspart bleibt, ausser er stirbt früh oder gibt rechtzeitig die Führerstellung auf. Die grossen Gestalten in der Geschichte der Menschheit pflegen dem Beschauer in unveränderlicher Herrlichkeit zu erscheinen, weil ihm wie das Nachbild bei einem Blick in die Sonne ihre Persönlichkeit so im Gedächtnis ist, wie sie zu ihrer glänzendsten Zeit war. Aber bei jedem Manne, der da seine Zeit in irgendeiner Weise entscheidend beeinflusst hat, lassen sich drei Perioden unterscheiden. Zuerst ist er allen Zeitgenossen weit voraus und hat darunter zu leiden, dass diese ihn nicht verstehen und ihm daher nicht folgen wollen; hierzu kommt noch die natürliche Wirkung des Trägheitsgesetzes, unter dessen Einfluss jede erhebliche Änderung unserer Anschauungen, die ein Verlassen gewohnter Gedankenbahnen verlangt, abgelehnt wird. Dann gelingt es, die neuen Gedanken durchzusetzen; die empfängliche Jugend, bei welcher jenes Trägheitsgesetz am wenigsten zur Wirkung gelangt, einmal weil die Bahnen noch nicht ganz

und gar zur Gewohnheit geworden sind, und sodann, weil bei ihr noch reichliche Energievorräte zu neuer Arbeit vorhanden sind, schliesst sich dem Führer an und durch eine grosse Bewegung werden die neuen Gedanken in die Wissenschaft eingeführt. Dann aber kommt die weitere Betätigung eben dieser Jugend zur Geltung. Der Führer hatte seinerzeit seine ganze Energie darauf wenden müssen, nur eben erst Bahn zu brechen und die grössten Hindernisse zu beseitigen. Seine Jünger finden gebahnten Weg bis zu dem Punkte, den der Führer unter Erschöpfung seiner besten Kräfte erreicht hatte und können ihrerseits mit geschonten Kräften von hier aus weiter arbeiten. So gewinnt das, was zuerst als die persönliche Schöpfung jenes Bahnbrechers erschien, sein eigenes Leben und seine eigene Entwicklung und je besser und fruchtbarer die neuen Gedanken waren, um so kräftiger tritt deren weitere Ausgestaltung ein. So muss es schliesslich unvermeidlich dazu kommen, dass dem Führer der Atem ausgeht, während die Wissenschaft ihren Weg unaufhaltsam fortsetzt. Hat der Führer in seinen jungen Jahren unter Aufbietung aller seiner Kräfte den Wagen der Wissenschaft in Bewegung gesetzt, so nimmt dieser unter der Beteiligung der jungen Mitarbeiter in jener zweiten Periode immer grössere Geschwindigkeiten an. Einige Zeit kann der Führer noch an der Spitze bleiben, zumal ihm die Arbeit des Ziehens von den anderen abgenommen wird und er nur noch den Weg zu zeigen hat. Aber gerade dadurch gelangt er ausser Gefühl mit den

treibenden Kräften; unwillkürlich versucht er die alte Richtung beizubehalten, wenn auch die Notwendigkeiten der neuen Bedingungen eine andere als zweckmässiger erscheinen lassen. Und ehe er es sich versieht, geht der Wagen einen anderen Weg, als er ihn weist.

Dann beginnt eine dritte Periode, in der es nur die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten gibt. Die eine ist: er tritt zur Seite und lässt den Wagen seinen Weg unbehindert fortsetzen, wenn er auch persönlich der Meinung ist, dass dieser Weg falsch ist. So hat beispielsweise Volta gehandelt. Während er bis zur Erfindung seiner Säule eine ganz ausserordentliche wissenschaftliche Tätigkeit entfaltet hatte, schweigt er hernach fast vollständig, obwohl ihm noch ein langer Lebensabend beschieden war: er hat seine grosse Entdeckung um ein Vierteljahrhundert überlebt und hat den Umschwung beobachten können, den sie in der Chemie hervorgebracht hat. Aber die chemische Seite der Galvanischen Elektrizität war gerade die, für welche er am wenigsten Interesse hatte, und so erscheint es erklärlich, dass es ihn nicht lockte, der Wissenschaft auf diesen Weg zu folgen, den er für einen Seitenweg hielt.

Die andere Möglichkeit ist, dass man sich für verpflichtet erachtet, der Wissenschaft nach bester Einsicht solange zu dienen, als die Kräfte nur reichen wollen. Dann ist ein Gegensatz unvermeidlich. Die entstandene Bewegung lässt sich um so weniger aufhalten, je mächtiger der Impuls gewesen war.

Aller Widerstand ist vergeblich und so walzt sich die Entwicklung über den Widerstrebenden hinweg. In vergeblichem Kampfe gegen das Neue, das er weniger und weniger zu verstehen und zu schätzen vermag, verzehren sich die letzten Kräfte und der Mann, dem die Menschheit zu ewigem Danke verpflichtet ist, stirbt verbittert und vergrämt, weil er das Werk, das er selbst errichtet hat, seiner ehrlichsten Überzeugung nach zugrunde gehen sieht. Dieses Schicksal ist gerade den gewissenhaftesten und pflichttreuesten Arbeitern vorbehalten, weil sie ihre Stimme um so mehr zur Geltung zu bringen sich verpflichtet fühlen, je weiter die neuen Wege von denen abführen, die sie während ihrer langen und erfolgreichen Laufbahn als die richtigen erkannt haben. Das Tragische an dieser Entwicklung liegt aber in ihrer Notwendigkeit, an dem unausgleichbaren Widerspruch zwischen der nach Jahrtausenden bemessenen Entwicklungsweise der Wissenschaft und dem in eine kurze Spanne Zeit zusammengedrängten Leben des einzelnen.

Bei Berzelius trafen die Verhältnisse derart zusammen, dass er die ganze Härte des unabwendbaren Schicksals der grossen Männer erfahren musste. Dieselbe Allgemeinheit der Interessen und Gewissenhaftigkeit im einzelnen, welche bewirkt hatten, dass ihm von der ganzen Kulturwelt die chemische Hegemonie während eines Menschenalters unbestritten zugebilligt worden war, verhinderte ihn nun, das allmählich eintretende Missverhältnis zwischen seinen eigenen Kräften und denen der jungen Wissen-

schaft gelten zu lassen, ja zu bemerken. Je mehr diese ihre eigenen Wege ging, um so mehr fühlte er sich verpflichtet, das was sein ganzes Leben erfüllt hatte, vor Entstellung und Missleitung zu bewahren. So waren es die höchsten Interessen neben den niederen, unbewusst wirksamen, die in gleicher Weise ihn zwangen, den Kampf nicht aufzugeben, sondern ihn bis zum letzten Atemzuge durchzuführen. Wie sehr die von ihm selbst früher beschriebene Verwechslung zwischen Theorie und Tatsachen eingetreten war, geht aus dem bei ihm in dieser Periode nicht selten auftretenden Argument hervor, dass die Ansichten seiner Gegner schon deshalb nicht richtig sein könnten, weil sie mit der elektrochemischen Theorie unvereinbar wären. Doch nicht Tadel oder gar Spott gebührt dem grossen Manne, sondern der ehrfürchtige Schmerz soll unser Urteil leiten, der uns erfüllt, wenn wir auch an unseren Grössten die Begrenztheit der menschlichen Natur erkennen müssen, über die wir uns wegen des Dankes, den wir ihnen schulden, so gern hinwegtäuschen möchten. —

Die nächste Folge des scharfen Gegensatzes zwischen der älteren und neueren Theorie war, dass die Unterscheidungspunkte so streng wie möglich betont wurden. Hierdurch wurden nicht nur die unhaltbaren Ansprüche des elektrochemischen Dualismus beseitigt, sondern auch die haltbaren. An Stelle der dualen Auffassung aller chemischen Verbindungen trat eine ebenso radikale wie unangemessene unitarische; ebenso wie die Abwesenheit einer ausgeprägt dualistischen Konstitution bei den orga-

nischen Verbindungen von Berzelius misskannt worden war, wurde der zweifellose Dualismus der Salze von der neuen Auffassung misskannt, und erst in den letzten Dezennien ist mit der Entwicklung der rationellen Elektrochemie eine gerechte Scheidung und Würdigung beider Standpunkte eingetreten.

Als wichtigster neuer Gesichtspunkt trat naturgemäss der der Substitution in den Vordergrund. Wenn sich zwei so verschiedene Elemente, wie Wasserstoff und Chlor ohne Änderung der Konstitution gegenseitig substituieren können, so muss dies bei ähnlicheren Elementen um so mehr der Fall sein. Somit müssen sich um eine gegebene Ausgangsverbindung Abkömmlinge in nahezu unbegrenzter Anzahl anordnen lassen, die alle aus jener Stammverbindung durch Substitution entstehen. Die Wasserstoffverbindung ergab sich hier als der natürliche Ausgangspunkt und die organische Chemie gruppierte ihre Stoffe demgemäss um die Stammkohlenwasserstoffe, indem deren Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt wurden.

Dies war der Grundgedanke von Laurents Theorie der Kerne. Sie hat keine allgemeine Annahme gefunden, obwohl L. Gmelin sie wegen ihrer systematischen Durchsichtigkeit seinem Handbuch der Chemie zugrunde gelegt hatte.

Wie es immer, auch bei den scheinbar grundstürzendsten Umwälzungen geht, wurde ein reichlicher Anteil des alten Materials aus der bekämpften Theorie zum Aufbau der neuen verwendet. Dass gewisse Gruppen sich den Elementen insofern ähn-

lich verhalten, als sie ähnliche Verbindungen mit gleichen anderen Elementen bilden, ist eine Tatsache, die von allen Theorien unabhängig ist und die daher einen unvernichtbaren Bestandteil der Radikaltheorie bildete. So wurden die chemischen Radikale in die Substitutionstheorie derart aufgenommen, dass man grundsätzlich solche Radikale als Substituenten, entsprechend den Elementen, betrachtete.

Hierdurch ergab sich allerdings wieder alsbald eine unbegrenzte Freiheit der Kombinationen. Indem insbesondere Kohlenwasserstoffgruppen ihrerseits als Radikale aufgefasst wurden, konnte man zusammengesetztere Kohlenwasserstoffe als Substitutionsabkömmlinge einfacherer ansehen. Laurents Kerne verloren auf solche Weise einen grossen Teil ihrer systematischen Bedeutung, und an ihre Stelle traten die möglichen Mannigfaltigkeiten der Substitutionstypen.

Diesen Schritt tat Laurents Mitarbeiter Karl Gerhardt (1816 bis 1856). Er stellte die Typen Wasserstoff, HH, Chlorwasserstoff, HCl, Wasser $O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ und Ammoniak $N\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$ auf, aus denen durch Substitution mittelst elementarer oder zusammengesetzter Substituenten alle übrigen Verbindungen sich ableiten lassen.

Es fällt auf, dass Wasserstoff und Chlorwasserstoff als zwei verschiedene Typen eingeführt werden, da doch beide übereinstimmend aus je zwei Atomen bestehen. Sie sind demgemäss auch in der Folge nicht mehr als verschieden behandelt worden.

Vermöge ihrer grossen Einfachheit hat diese Auf-

fassung sich sehr schnell Bahn gebrochen und während einiger Dezennien die formale Darstellung der Chemie beherrscht. Auch auf die Salze wurde diese Betrachtungsweise ausgedehnt, indem diese unter gleichzeitiger Durchsetzung der Theorie der Wasserstoffsäuren allgemein als Substitutionsprodukte angesehen wurden, in denen der Wasserstoff der Säuren durch Metall ersetzt worden war. Dass durch dieses Schema der zweifellos dualen Natur der Salze Gewalt angetan wurde, kam damals nicht zur Geltung, da das gesamte theoretische Interesse auf die organischen Verbindungen konzentriert war. Hier brachte jeder Tag neue Stoffe und neue Umwandlungen und es war eine höchst dringende Aufgabe, diesen überquellenden Reichtum einigermassen in Ordnung zu halten.

Allmählich begann sich aber ein Selbstzersetzungsprozess innerhalb der Typentheorie zu zeigen, der notwendig zu ihrer Zerstörung führen musste. Der Keim des Verderbens lag in dem *Mangel an Eindeutigkeit* ihres Schemas. Man konnte, wenn man wollte, jede etwas zusammengesetztere Verbindung innerhalb jedes beliebigen Typus unterbringen. Am deutlichsten tritt dies bei den Typen selbst hervor. Wasser kann als Substitutionsprodukt des Wasserstoffs angesehen werden, indem eines von dessen Wasserstoffatomen durch Hydroxyl ersetzt gedacht wird: $O\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = H\,OH$. Ebenso kann man beliebig das Ammoniak dem Wasserstoff- oder dem Wassertypus unterordnen: $H\,NH_2$ und $NH\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$.

Somit enthielten die gewählten Typen trotz der Systematik, die sich in der regelmässig wachsenden Anzahl ihrer Wasserstoffatome zeigte, noch willkürliche Bestandteile, deren Beseitigung notwendig war, um ihre zwecklose Vieldeutigkeit abzuschaffen.

Der Weg hierzu ergab sich aus der Betrachtung von dem verschiedenartigen Substitutionswert der verschiedenen Elemente und Radikale. Wenn aus einer für sich existenzfähigen Verbindung ein Wasserstoffatom entfernt gedacht wurde, so war der Rest, als Radikal betrachtet, offenbar wieder fähig, sich mit einem Atom Wasserstoff zu verbinden. Ebenso war er fähig, ein Atom Wasserstoff in anderen Verbindungen zu ersetzen. Dies kam insbesondere an der Atomgruppe OH, die aus dem Wasser durch Verlust eines Wasserstoffatoms entstanden entsteht, zur Geltung. Sie drängte sich bereits bei den ersten Versuchen mit dem Substitutionsbegriff so unwiderstehlich vor, dass ihr häufigeres Auftreten im Verein mit ihrer Isomerie mit Wasserstoffsuperoxyd als Argument für die Unsinnigkeit der Substitutionstheorie benutzt wurde. Später ist, insbesondere durch Gerhardt dieser von den Bauleuten verworfene Stein zum Eckstein der Theorie geworden. Wurden ferner zwei Atome Wasserstoff aus einer existenzfähigen Verbindung entfernt, so entstand ein Rest oder Radikal, welches zwei Wasserstoffatomen in anderen Verbindungen gleichwertig war usw. In gleicher Weise konnte man aber nicht nur den Substitutionswert der zusammengesetzten Radikale

messen, sondern auch den der Elemente, und so ergab sich der Sauerstoff als zwei-, der Stickstoff als dreiwertig.

Dies war der Weg, der von den Radikalen wieder zurück zu den Elementen führte und auf dem der Begriff von der verschiedenen Wertigkeit der Elemente sich entwickelt hat. Seinen eigentlichen Wert erhielt dieser Schritt aber erst, als diese Betrachtungsweise auf das Hauptelement der organischen Chemie, den Kohlenstoff selbst angewendet wurde. Hierbei stellte sich heraus, dass der Kohlenstoff als vierwertig angesehen werden muss, so dass das Sumpfgas CH_4 als der allgemeinste Typ der organischen Verbindungen erscheint. Durch Substitution von Kohlenwasserstoffradikalen im Sumpfgase und unbegrenzte Wiederholung dieser Operation liessen sich zunächst alle Kohlenwasserstoffe ableiten; dass die übrigen Verbindungen sich von diesen ableiten lassen, hatte schon längst Laurent gezeigt.

Hierbei verschwanden die Typen Gerhardts in dem allgemeineren Begriff der Wertigkeit der Elemente. Zwei einwertige Elemente, wie Wasserstoff und Chlor, können sich nur zu dem ersten Typus verbinden, und ebenso sind die anderen Typen nichts als die einfachsten Verbindungen der mehrwertigen Elemente mit Wasserstoff. Eine gegebene Verbindung gehört demgemäss so vielen verschiedenen Typen an, als Wertigkeiten oder Valenzen von den in ihr enthaltenen Elementen betätigt werden, oder noch allgemeiner, sie gehört allen Typen aufwärts

bis zu dem des höchstwertigen Elements an, das sie enthält.

Diese Strukturtheorie wurde gleichzeitig und unabhängig von Kekulé, Couper und Butlerow um das Jahr 1858 entwickelt. Sie gewann einen schnellen und glänzenden Erfolg, der in erster Linie durch das von Kekulé herausgegebene Lehrbuch bewirkt worden ist, in welchem die Anwendbarkeit der neuen Betrachtungsweise an dem gesamten Umfange der damals bekannten organischen Verbindungen aufgezeigt werden sollte. Das Buch ist indessen keineswegs konsequent im Sinne dieser eben dargelegten einfachen Auffassung abgefasst; man kann vielmehr leicht erkennen, wie während der systematischen Bearbeitung des Materials dem Verfasser die allgemeinen Grundlagen immer klarer wurden. Gerade durch diesen Umstand vermittelte es den Übergang aus der früheren Auffassung in die neue um so wirksamer; fast jeder Chemiker ging dort mit dem Verfasser von seinen eigenen bisherigen Ansichten aus, um dann allmählich in die neuen hinein geführt zu werden. Diese innere Entwicklung, wozu dann noch in dem zweiten Teile des Werkes ein neuer systematischer Gedanke von grösster Tragweite, die Schaffung des hexagonalen Benzolsymbols kam, hat auf den Verfasser so überwältigend gewirkt, dass er die Geister, die er gerufen hatte, nicht mehr bändigen konnte und sein bahnbrechendes Buch niemals vollendet hat.

Der Wert der Strukturtheorie lag in zwei Punkten. Einerseits ermöglichte sie eine bessere und

eindeutigere Systematik der organischen Verbindungen als die alte Typenlehre es tat. Dann aber gab sie ein überraschend zutreffendes Bild von den damals bekannten und den inzwischen entdeckten Isomerieverhältnissen. Wie bereits betont worden ist, erforderte gerade die Tatsache, dass es Stoffe von gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen Eigenschaften gibt, einer Systematisierung (oder sogenannte Erklärung) auf Grund irgendeines angemessenen methodischen Prinzipes. Die Radikaltheorie hatte hierfür bereits Fingerzeige gegeben; so hatte Berzelius betont, dass das Stannosulfat die gleiche Zusammensetzung haben würde wie ein basisches Stannisulfit, falls ein solches hergestellt werden könnte. Hier war der Unterschied im Sauerstoffgehalte der beiden Basen durch einen entgegengesetzten Unterschied in den Säuren kompensiert, so dass die Brutto-Zusammensetzung die gleiche blieb. In ähnlicher Weise gab es eine ziemlich unbegrenzte Anzahl von Möglichkeiten, wie die Atome irgendeiner Verbindung auf Radikale verteilt werden können.

Dieses Schema war natürlich viel zu locker, als dass es zu einer Beurteilung der Anzahl möglicher Isomeren bei einer gegebenen Zusammensetzung hätte führen können; in der Tat ist es nie für derartige Zwecke angewendet worden. Auch für die Typentheorie gelten ähnliche Bemerkungen; man war auch dort nie sicher, ob zwei verschiedene Anordnungen derselben Elemente nach verschiedenen Typen eine wirkliche Verschiedenheit entsprechen-

der Verbindungen ausdrückte oder nicht. Erst durch die Strukturformeln kam einige Schärfe in diesen Zusammenhang zwischen Formel und Stoff: solchen Formeln, die nicht auf das gleiche Schema gegenseitiger Atombindungen gebracht werden konnten, mussten verschiedene Stoffe entsprechen; wo umgekehrt die Strukturformel keine Verschiedenheit ergab, waren auch nicht verschiedene Stoffe zu erwarten.

So erregte es seinerzeit ein nicht geringes Interesse, als aus den Angaben der Literatur hervorzugehen schien, dass es zwei verschiedene Verbindungen CH_3Cl gibt. Am vierwertigen Kohlenstoffatome können sich drei einwertige Wasserstoffatome und ein einwertiges Chloratom nicht verschieden anordnen, und somit konnte es nach der Strukturchemie auch nur ein Chlormethyl geben. Eine Untersuchung, welche A. von Baeyer als Student unter Bunsens Leitung ausführte, schien die Verschiedenheit jener beiden Chlormethyle (aus Kakodylsäure und aus Methylalkohol) zu bestätigen und wurde auch im Sinne der Radikaltheorie gegen die Strukturtheorie verwertet; später stellte sich jedoch heraus, dass die beobachtete Verschiedenheit nur scheinbar war; sie beruhte auf der damals noch sehr grossen Schwierigkeit, diesen unter gewöhnlichen Umständen gasförmigen Stoff im reinen Zustande herzustellen.

Derartiger Triumphe hat die Strukturtheorie mehrere gefeiert; sie erwies sich als sehr geeignet, nicht nur vorhandene Isomerien zu erklären und

noch unbekannte vorauszusagen, sondern auch die Wege anzugeben, um zu ihnen zu gelangen.

Wenn von den Staaten behauptet wird, dass sie durch dieselben Mittel erhalten werden, durch welche sie begründet worden sind, so darf von den chemischen Theorien eher das Entgegengesetzte behauptet werden: sie werden durch dieselben Probleme in ihrer Existenz bedroht, durch welche sie ihrerzeit zum Siege gelangt waren. Um das Isomerieproblem haben sich in der Tat weiterhin alle Entwicklungen und Kämpfe bewegt, die auf dem Boden der Konstitutionschemie erwachsen sind, welche zunächst eine Erweiterung der Strukturanschauungen erfordert haben und die gegenwärtig ihren ganzen Bestand zu untergraben beginnen.

Betrachten wir zunächst die Voraussetzungen der Strukturtheorie. Damit durch die Lehre von der gegenseitigen Bindung oder Sättigung der Valenzen der Elementaratome ein eindeutiges Bild der Wirklichkeit oder wenigstens ein eindeutiges Schema derselben zustande kommt, müssen diese Valenzen als ganz bestimmte, unveränderliche Grössen betrachtet werden. Kekulé war sich über diese Notwendigkeit auch ganz klar und er hat stets die Lehre aufrecht gehalten, dass die Valenz eine unveränderliche Eigenschaft der Elementaratome ist. Diese Voraussetzung stimmt aber nach beiden Richtungen nicht mit der Erfahrung; einerseits gibt es Verbindungen, deren Strukturformel weniger Bindestriche für gewisse Elemente aufweist, als auf Grund jener Voraussetzung gezogen werden dürften, und andere

seits gibt es Verbindungen, deren Strukturformel nicht ohne Ansetzung einer grösseren Anzahl solcher Striche aufgestellt werden kann.

Beide Fälle waren Kekulé bekannt; er hat sie daher, wenigstens formal, durch die Aufstellung zweier ergänzender Begriffe erledigt, mittelst deren jene Unregelmässigkeiten ausgedrückt wurden. Stoffe der ersten Art nannte er ungesättigte, indem er erklärte, dass unter Umständen vorhandene Valenzen nicht zur Absättigung kämen, obwohl sie an den fraglichen Elementen anwesend seien. Stoffe der anderen Art nannte er Molekularverbindungen, indem er ihr Zustandekommen anderen Kräften zuschrieb, als denen, die die eigentlichen chemischen Verbindungen bilden. Die Willkürlichkeit dieses letzteren Begriffes wurde durch den Satz vermindert, dass Molekularverbindungen nicht im Gaszustande sollten existieren können; als später dennoch die Existenz derartiger Dämpfe beobachtet wurde, haben die Anhänger der Lehre von der konstanten Valenz Abhandlungen darüber geschrieben, dass auch Molekularverbindungen in Dampfgestalt bestehen können. Es blieb also nur die Definition übrig, dass solche Verbindungen wahre chemische sind, die dem Gesetz der konstanten Valenz genügen, während alle anderen unter die Molekularverbindungen zu bringen sind.

Wie man sieht, wird durch diese ergänzenden Begriffe der wesentlichste Vorzug der Strukturtheorie, die eindeutige Beziehung zwischen Formel und Stoff, wieder aufgehoben. Wenn trotzdem diese

Theorie sich ein halbes Jahrhundert hindurch im wesentlichen behauptet hat, so muss geschlossen werden, dass ihre anderen Vorzüge so gross sind, dass diese Nachteile gern übersehen werden. Und dies ist in der Tat der Fall. Die Theorie deckt in recht befriedigender Weise gerade die wichtigsten Stoffe, die zusammengesetzteren organischen Verbindungen, und zeigt die Ausnahmen bei einigen einfachen Stoffen, wo man sich die Abweichungen leicht gedächtnismässig merken kann. So erfüllt sie ihren systematischen und heuristischen Zweck ganz ausreichend und wird deshalb trotz der vorhandenen Lücken beibehalten.

In der ersten Zeit hatte man ganz naiv die Strukturzeichnungen, wie sie sich auf dem Papier herstellen liessen, als ausreichende Bilder für die möglichen gegenseitigen Beziehungen und Isomerien angesehen. Der gelegentliche Hinweis, dass doch eigentlich erst räumliche Darstellungen erschöpfend sein könnten, blieb wirkungslos, solange nicht einerseits der Unterschied zwischen der ebenen und der räumlichen Darstellung zur Anschauung gebracht und anderseits gezeigt worden war, dass durch die Einführung dieser neuen graphischen Mannigfaltigkeit eine besondere Mannigfaltigkeit der chemische Verbindungen veranschaulicht wurde. Erst als beides durch die Theorie van 't Hoffs vom tetraedrischen Kohlenstoff (1877) geschah, begann eine langsame Beachtung dieses Gesichtspunktes. Durch einige glänzende Voraussagungen und Bestätigungen wurde dann die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf

diese Erweiterung des Strukturbildes gelenkt und gegenwärtig beansprucht die Anwendung desselben, die Stereochemie, eine gewichtige Stellung in der chemischen Systematik.

Auch hier war es ein Isomerieproblem, welches die Erweiterung erforderlich gemacht hat. Als Abkömmlinge der Äpfelsäure waren lange zwei isomere Säuren bekannt, die Malein- und die Fumarsäure, denen man auf keine haltbare Weise verschiedene chemische Konstitution im Sinne der ebenen Struktur zuzuschreiben wusste. Es ist lehrreich zu beobachten, obwohl zu lang, um es hier zu schildern, wie zuerst alle möglichen Wendungen versucht wurden, um eine Strukturverschiedenheit der beiden Stoffe plausibel zu machen, jedoch stets mit dem Ergebnis, dass es so nicht ging. Andere ähnliche Paare, wie die Krotonsäuren, wurden gleichfalls bekannt und so pflegte in den Lehrbüchern der siebziger Jahre, die wegen Anspruches auf Vollständigkeit diese widerspenstigen Dinge nicht unberücksichtigt lassen konnten, eine Art Armsündereckchen eingerichtet zu werden, in das sie verbannt wurden.

Van 't Hoff und gleichzeitig und unabhängig Le Bel zeigte nun, dass die räumlich konstruierten Strukturformeln gerade in diesen Fällen Isomerien erwarten lassen, in welchen die ebenen keinen Unterschied, oder wenigstens keinen, der für wesentlich gehalten worden war, ergeben hatten. Je nachdem man nämlich die vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffs entweder eben in einem Quadrat angeordnet oder räumlich an den Ecken eines Tetraeders unterge-

bracht denkt, erhält man verschiedenartige Mannigfaltigkeiten. Beispielsweise kann man zwei verschiedene Paare A, A und B, B am Quadrat auf zwei verschiedene Weisen unterbringen, nämlich abwechselnd ABAB oder paarweise: AABB, während am Tetraeder alle möglichen Anordnungen miteinander zur Deckung gebracht werden können, also gleichwertig sind. Die Erfahrung ergab nun, dass gerade die Mannigfaltigkeitsverhältnisse des Tetraeders der Anzahl nach mit den beobachteten Isomeriemannigfaltigkeiten des Kohlenstoffs übereinstimmen und erwies dadurch das räumliche Schema als das angemessenere.

Die zweite Übereinstimmung, durch welche van 't Hoff seiner Ansicht zum Siege verhalf, war eine Isomerie besonderer Art. Dieselbe Traubensäure, welche am Anfange dieser Entwicklung für Berzelius so entscheidend gewesen war, gab von neuem den Anlass zu einer wichtigen Gedankenbildung, nachdem Pasteur im Jahre 1848 gezeigt hatte, dass man sie auf verschiedene Weise in zwei Bestandteile zerlegen kann, von denen der eine die gewöhnliche, optisch rechtsdrehende Weinsäure ist, während der andere eine Weinsäure ist, die in jeder chemischen und physikalischen Eigenschaft mit der rechten übereinstimmt, nur dass sie die Polarisationsebene des Lichtes um ebensoviel nach links, wie diese nach rechts dreht. Van 't Hoff zeigte, dass seine Raumformeln gerade bei der Weinsäure auf zwei Fälle führen, die miteinander bezüglich der gegenseitigen räumlichen Beziehung der Atome ganz über-

einstimmen, was Längen und Winkel anlangt. Nur sind die ganzen Raumgebilde nicht kongruent, sondern verhalten sich wie Spiegelbilder, die sich nicht überdecken lassen, wie der rechte Handschuh zum linken. Es gelang weiterhin der Nachweis, dass in allen Fällen, wo die räumliche Formel diese Art der Verschiedenheit voraussehen lässt, auch die gleiche optische Verschiedenheit auftritt, während bei solchen Formeln, die sich nicht in spiegelbildlich verschiedene Formen ordnen lassen, auch die entsprechenden Stoffe keinen Einfluss auf die Lage der Polarisationsebene ausüben.

Nachdem es gelungen war, einige Widersprüche als auf experimentellen Fehlern beruhend zu beseitigen, fand die Stereochemie eine warme Aufnahme und lebhafte Pflege. Sie hat sich im grossen und ganzen bisher so gut und allgemein bewährt, dass gar kein Zweifel darüber bestehen kann, dass die Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen wirklich mit sehr grosser Annäherung durch diese Formeln dargestellt wird. Nach beiden Richtungen, in denen eine fruchtbare Hypothese nützlich ist, in der Systematisierung der vorhandenen Beobachtungen, wie in der Anregung neuer Untersuchungen, deren Ergebnisse sie mehr oder weniger genau voraussehen lässt, hat sich die Hypothese vom tetraedrischen Kohlenstoffatom als höchst ausgiebig erwiesen. So ist es ganz natürlich, dass sie gegenwärtig als gesicherter Bestandteil der Wissenschaft gilt und in den elementaren Unterricht der organischen Chemie einbezogen wird.

Verfolgt man indessen die Schicksale der bisherigen chemischen Theorien, so zeigt sich folgende regelmässige Erscheinung. Zunächst wird eine Theorie entwickelt, um durch die Mannigfaltigkeit des gewählten Schemas die Mannigfaltigkeit der bekannten Verbindungen darzustellen. Man wählt natürlich kein Schema, dem sich die letztere Mannigfaltigkeit nicht zuordnen lässt, und daher drückt jede Theorie den Wissensbestand ihrer Zeit mehr oder weniger vollkommen aus. Dieser Wissensbestand ist aber einer unaufhörlichen Vermehrung und auch Veränderung unterworfen; so tritt dann notwendig früher oder später ein Zeitpunkt ein, wo die beiden Mannigfaltigkeiten: die tatsächliche der Erfahrung und die schematische der Theorie, nicht mehr zueinander passen. Meist versucht man zunächst, die Tatsachen zu beugen, wenn die Theorie, deren Möglichkeiten sich leichter übersehen lassen, nichts mehr ausgeben will. Tatsachen sind aber auf die Dauer widerstandsfähiger, als alle Theorien oder vielmehr als ihre konservativen Vertreter, und so entsteht die Notwendigkeit, die alte Theorie entweder passend zu erweitern, oder durch eine neue, angemessenere zu ersetzen. Die neue Zuordnung, die den bereits bekannten Tatsachen besser angepasst ist, ermöglicht aus eben diesem Grunde auch alsbald die Voraussicht anderer, noch nicht bekannter, aber im Lichte der neuen Theorie analoger Tatsachen und findet daher regelmässig eine „überraschende Bestätigung". Dieser Zustand dauert länger oder kürzer, je nachdem die Anpassung der neuen Theorie mehr oder

weniger glücklich war, aber schliesslich pflegt doch wieder der Fall einzutreten, dass irgendwelche neuen Tatsachen sich mit der Theorie nicht recht vertragen wollen. Dann beginnt die krampfhafte Bemühung um gegenseitige Anpassung der beiden von neuem, die durch die Gewaltsamkeit der erforderlichen Ergänzungshypothesen gekennzeichnet ist, und noch Erkenntnis des Misserfolges aller derartigen Verbesserungsversuche ist wieder eine radikale Sanierung erforderlich.

Diese zweite Periode scheint auch für die zur Stereochemie erweiterte Strukturchemie sich langsam zu nähern. Und zwar nehmen die Nichtübereinstimmungen zweierlei Form an. Einmal sind Isomeriefälle entdeckt worden, welche zahlreicher auftreten, als sie sich nach den ebenen und räumlichen Strukturformeln voraussehen lassen. Sodann aber sind auf dem Boden des grössten Triumphes der Stereochemie, bezüglich der optisch-aktiven Verbindungen, Erscheinungen aufgetreten, die einen um so gefährlicheren Eindruck machen, als sie einen verhältnismässig einfachen Fall betreffen.

Es handelt sich um die Überführung optisch-aktiver Stoffe in andere und die Rückverwandlung dieser Produkte in Stoffe von der ursprünglichen Zusammensetzung. Hierbei sollte man erwarten, dass man einen Stoff von der ursprünglichen Drehungsrichtung gewinnt, wenn man eben nur ein Atom gegen ein anderes ausgetauscht und diesen Austausch hernach wieder rückgängig macht. Allerdings sind Fälle bekannt, in denen sich die optische

Aktivität bei solchen Eingriffen ganz verliert. Dies rührt aber daher, dass ein Gemisch oder eine Verbindung aus den beiden entgegengesetzten Stoffen von allen möglichen Formen die beständigste ist und daher entstehen muss, wenn derartige Umwandlungen (etwa durch katalytisch wirkende Stoffe) überhaupt eintreten. Aber die unmittelbare und vollständige Umwandlung eines aktiven Stoffes in den entgegengesetzten ist nie beobachtet worden und stände auch im Widerspruche mit den Gesetzen der Energetik.

Nun hat P. Walden beobachtet, dass man bei der Umwandlung der Äpfelsäure in Halogenbernsteinsäure durch Einwirkung von Halogenphosphor unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln zwar regelmässige Resultate findet, indem aus der linksdrehenden Äpfelsäure stets rechtsdrehende Halogenbernsteinsäure entsteht, und umgekehrt; bei der Rückverwandlung der Halogenbernsteinsäure in Äpfelsäure durch die Einwirkung von Basen aber kann man je nach der Base, die man verwendet, entweder die ursprüngliche Äpfelsäure oder die entgegengesetzte herstellen. Ebenso kann man aus aktiver Asparaginsäure je nach den benutzten Reaktionen die eine oder die andere aktive Äpfelsäure erlangen. Es ist also möglich, unter vollständiger Erhaltung der Aktivität von einem und demselben Stoffe aus zu entgegengesetzten Konfigurationen zu gelangen, ohne das Zwischenstadium der razemischen Verbindung zu passieren.

Diese Tatsache scheint mir in einem Wider-

spruche mit den Grundsätzen der Stereochemie zu stehen, den ich für einen prinzipiellen ansehen muss. Denn das sonst so bereitwillige Hilfsmittel der Umlagerung versagt hier, weil die Umlagerung grundsätzlich immer nur eine razemische Verbindung ergeben kann, nicht aber die entgegengesetzt aktive. Man darf natürlich nicht behaupten, dass es überhaupt keinen Ausweg aus dieser Schwierigkeit gibt; wohl aber dürfte jeder ernsthafte Ausweg die bisherigen Grundlagen der stereochemischen Anschauungen erheblich erschüttern oder verändern. —

In der ganzen Darstellung dieser Vorlesung habe ich mich ohne Rückhalt der atomistischen und molekularen Ausdrucksweise bedient, da es eine andere für die hier behandelten Verhältnisse nicht gibt, und ich daher unverständlich geblieben wäre, wenn ich versucht hätte, eine solche einzuführen und anzuwenden. Aber bei meinem bisherigen Bestreben, aus der hypothetischen Hülle die tatsächlichen Verhältnisse in Gestalt gesetzlicher Beziehungen zwischen messbaren und aufweisbaren Grössen herauszuschälen, entsteht naturgemäss auch die Frage, ob eine solche Operation mit dem Konstitutionsbegriff der organischen Chemie gleichfalls ausführbar ist. Wenn ich in Gesprächen mit wissenschaftlichen Freunden auf die Entbehrlichkeit des Atombegriffes für die Darstellung und das Verständnis der chemischen Grundtatsachen hinwies, so wurde mir fast regelmässig die Antwort: aber die Verhältnisse der organischen Verbindungen können nicht ohne die Hilfe der Atomtheorie dargestellt

werden, und dadurch ist deren Notwendigkeit bewiesen.

Ich will sofort erklären, dass mir eine Darstellung dieser Verhältnisse ohne die Hilfe der Atomtheorie nicht bekannt ist, und dass ich jetzt eine solche auch nicht einmal zur Probe an einigen Beispielen vorlegen kann. Während fast eines Jahrhunderts ist die Gesamtheit der wissenschaftlichen Ergebnisse auf diesem Gebiete ausschliesslich in den Formen der Atomtheorie dargestellt und mitgeteilt worden, und die entsprechenden Formen sind so ausgebildet, ja die ganze Forschung ist unwillkürlich solche Wege gegangen, dass eine gegenseitige Anpassung unserer Kenntnisse und jener Anschauungsweise eine Notwendigkeit ist. Aber ich muss nichtsdestoweniger meine Überzeugung ausdrücken, dass in einer vielleicht nicht zu fernen Zukunft auch hier eine hypothesenfreie Darstellung der Tatsachen möglich sein wird, und zwar auf Grund der nachstehenden Überlegungen.

Die chemischen Verbindungen mit ihren genetischen und Isomerieverhältnissen stellen eine bestimmte gesetzmässige Mannigfaltigkeit dar. Wären die Gesetze dieser Mannigfaltigkeit in abstrakt mathematischer Gestalt bekannt, so würden sie eine vollständige Systematik der bekannten und unbekannten Verbindungen bilden, und ebenso würden sie die genetischen Beziehungen zwischen diesen allgemein darstellen. Hierzu wäre nur erforderlich, dass man die Eigenschaften aller Stoffe als Funktionen bestimmter Veränderlicher kennte. Die Zusammen

setzung gehört jedenfalls zu dieser Gruppe massgebender veränderlicher Grössen; dass sie aber nicht ausreichend ist, ergibt sich aus der Tatsache der Existenz isomerer Stoffe. Wir müssen uns also nach einer weiteren massgebenden Veränderlichen umschauen, welche nicht hypothetisch ist und die Eigenschaft der Messbarkeit besitzt.

Eine solche finden wir in dem Energieinhalt der Stoffe. Isomere Stoffe sind unter allen Umständen dadurch gekennzeichnet, dass sie unter gleichen Umständen verschiedene Energiemengen besitzen und die Definition, dass isomere Stoffe solche von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Energie sind, ist von allen vorhandenen Definitionen die sachgemässeste, weil sie frei von unbewiesenen Hypothesen ist und dabei das bestimmteste Unterscheidungsmerkmal angibt. Diese Energieverschiedenheit bedingt, dass im allgemeinen unter gegebenen Umständen nur eine einzige Form beständig ist. Im Falle des festen Zustandes kann dies ein reiner Stoff sein, wenn nämlich die verschiedenen Isomeren keine feste Lösung miteinander bilden. Liegt dagegen eine Flüssigkeit oder ein Gas vor, so ist die stabile Form stets eine Lösung aus allen möglichen Isomeren, deren Verhältnis von Druck und Temperatur abhängt.

Nun haben die Isomeren im organischen Gebiete allerdings meist eine grosse Beständigkeit, d. h. sie wandeln sich so langsam in die stabile Form um, dass man gewöhnlich diesen Umwandlungsvorgang gar nicht zu beobachten Gelegenheit hat. Auch rich-

tete sich naturgemäss bisher das Interesse des präparierenden Organikers viel mehr auf die Herstellung von Umständen, unter denen möglichst einheitliche Produkte erhalten wurden, als auf derartige Gleichgewichtszustände. So ist die organische Chemie zu einem sehr grossen Teile eine Chemie umwandlungsfähiger Zwischenformen, und zum Verständnis der hier vorhandenen Möglichkeiten reichen die bisher bekannten Gesetze der chemischen Mechanik noch nicht aus, die sich im allgemeinen auf die stabilen Formen beziehen.

Fassen wir diese Betrachtungen zusammen, so kommen wir zu dem Ergebnis, dass die Systematik der organischen Verbindungen ihre hypothesenfreie Darstellung dadurch wird finden können, dass man auf Grund der Zusammensetzung und des Energieinhaltes zunächst den Mannigfaltigkeitscharakter der stabilen Formen festzustellen haben wird. Hierdurch würde aber nur ein verhältnismässig kleiner Teil der vorhandenen Mannigfaltigkeiten gedeckt werden können; denn ausserdem kommt noch die erst zu schaffende Lehre von den instabilen Zwischenformen in Betracht, durch welche erst eine vollständige Übersicht der bekannten und möglichen Stoffe gewonnen werden würde. Diese instabilen Zwischenformen haben folgende merkwürdige Beschaffenheit. Für verhältnismässig geschwinde Vorgänge verhalten sie sich wie bestimmte Stoffe von bestimmten spezifischen Eigenschaften. Je langsamer aber die Vorgänge werden (oder je kürzer die zur gegenseitigen Umwandlung erforderliche Zeit z. B. durch Kataly-

satoren etwa gemacht wird), um so mehr verwischt sich die Selbständigkeit der einzelnen Formen und schliesslich besteht nur eine einzige, deren Eigenschaften gemeinsam durch die jener Einzelstoffe bestimmt werden. Es sind einige organische Verbindungen, meist von einfacher Zusammensetzung und daher nach einer allgemeinen Regel von grosser Reaktionsgeschwindigkeit bekannt, bei denen diese gegenseitigen Umwandlungen so schnell erfolgen, dass man die Einzelstoffe gar nicht hat isolieren können. Diese Stoffe reagieren wegen dieser Beschaffenheit den Formeln ihrer beiden isomeren Bestandteile gemäss, und es haben über ihre Natur vielfache Erörterungen stattgefunden, bis man sie unter dem Namen der tautomeren Stoffe zu systematisieren gelernt hatte.

Ferner besteht die Eigentümlichkeit, dass die Tautomerie an den flüssigen Zustand geknüpft ist, während feste Stoffe bestimmten Formen entsprechen. Dies rührt daher, dass gegenseitige Lösungen aus zwei oder mehreren isomeren Stoffen (als welche die tautomeren aufgefasst werden müssen), nur im flüssigen Zustande vorkommen, nicht aber im festen. Hieraus ergibt sich das für die gewöhnlichen Auffassungen höchst wunderliche Resultat, dass die Konstitution und Formel einer chemischen Verbindung davon abhängt, ob diese im festen oder flüssigen, bezw. gelösten Zustande vorliegt.

Diese Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Isomeren lassen erkennen, dass neben der absolut beständigsten Form noch relativ beständige

Nebenformen möglich sind, auf deren Existenz und Darstellung die künftige allgemeine Theorie der organischen Verbindungen wird angemessene Rücksicht nehmen müssen. Die als Funktion der Zusammensetzung und des Energieinhaltes erscheinende „Existenzfunktion" der organischen Verbindungen wird somit eine ziemlich eigentümliche Beschaffenheit aufweisen, indem sie bei gegebener Zusammensetzung nicht beliebige Energiewerte einzuführen gestattet, sondern nur eine endliche Anzahl diskret liegender Einzelwerte. Mehr als diese allgemeinen Anhaltspunkte wüsste ich zurzeit über das vorliegende Problem nicht zu geben. Man ersieht hieraus, dass zunächst die organische Chemie schwerlich einen anderen Weg hat gehen können, als sie ihn tatsächlich gegangen ist, indem sie sich nämlich mit vorläufigen Schematisierungen auf Grund der beobachteten genetischen und Umwandlungsreaktionen begnügt hat. Dass diese Schematisierungen sich ausschliesslich an die Atomhypothese gehalten haben, ist allerdings ein geschichtlicher Zufall, dessen unbedingte Notwendigkeit man nicht anzunehmen oder zuzugeben braucht.

Fünfte Vorlesung.

Elektrochemie.

Der grosse Einfluss, den die elektrochemische Theorie von Berzelius auf die Gestaltung des Konstitutionsproblems in der Chemie ausgeübt hat, ist aus der vorigen Vorlesung deutlich geworden. Es ist daher von erheblichem Interesse, nicht nur die Entstehungsgeschichte jener Theorie genau zu verfolgen, sondern in allgemeiner Weise den Zusammenhang sich zu vergegenwärtigen, der zwischen den chemischen und den elektrischen Erscheinungen besteht.

Dem heutigen Betrachter erscheint nichts natürlicher, als dass gleich bei der ersten Untersuchung der galvanischen Erscheinungen deren chemischen Zusammenhänge den Beobachtern hätten entgegentreten müssen. Aber hierbei ist dessen zu gedenken, dass in der Periode des sogenannten einfachen Galvanismus, nämlich vor der Erfindung der Zusammensetzung beliebig vieler Elemente zu „Säulen" nur solche elektromotorische Kräfte zur Verfügung standen, welche durch die Kombination zweier Metalle mit einer Flüssigkeit bewirkt werden, also bestenfalls die Spannung von einem Volt nicht erheblich überschreiten. Nun ist anderseits die Polari

sation, welche bei den gewöhnlichen Elektrolysen entsteht und ihre Betätigung hemmt, bzw. unterbricht, von gleicher Grössenordnung. Zu einer regulären Elektrolyse kam es daher niemals, und aus den unter diesen Umständen eintretenden schwachen Erscheinungen einen gesetzmässigen Zusammenhang mit den chemischen Vorgängen zu erkennen, war eine sehr schwierige Aufgabe.

Alessandro Volta, der geniale Physiker, welcher Galvanis Froschschenkelversuch zu einer glänzend durchgeführten Theorie der Elektrizitätserregung durch den Kontakt entwickelt hatte, hat sich merkwürdigerweise den chemischen Erscheinungen, auf die er bei seinen Versuchen beständig stiess, ganz und gar verschlossen. Er betrachtete die Oxydation seiner Zinkplatten höchstens als eine lästige Begleiterscheinung seiner Versuche, die ihn nötigte, die Platten immer wieder zu reinigen, nicht aber als einen wesentlichen Bestandteil der Vorgänge. So war es denn einem anderen Forscher vorbehalten, die fundamentale Erkenntnis zu gewinnen, dass die von Volta mit so grossem Scharfsinn aufgestellte und experimentell begründete Spannungsreihe der Metalle nicht verschieden ist von deren Oxydationsreihe: am positiven Ende stehen die Metalle, die sich am leichtesten oxydieren lassen, am negativen die edeln, und zwischen beiden sind die Metalle genau in der Reihenfolge geordnet, wie sie sich gegenseitig aus ihren Lösungen fällen. Der Mann, dem wir diese fundamentale Entdeckung verdanken, heisst Johann Wilhelm Ritter (1776 bis

1810). Sein Name ist wenig bekannt, obwohl er unter den ersten in der Elektrochemie genannt zu werden verdient. Denn er hat ausser dieser Entdeckung noch eine Reihe anderer gemacht, die gleichfalls für die Elektrochemie von grundlegender Bedeutung geworden sind. Unter dem Einflusse des Glanzes der Namen Volta und Davy ist der Ritters in den Schatten getreten. Auch haben andere Gründe, insbesondere die unklare und schwülstige Sprache Ritters, zu dieser unverdienten Vergessenheit beigetragen; doch beginnt die Geschichte der Wissenschaft bereits eine verspätete Gerechtigkeit zu üben, und Ritter wird mehr und mehr als einer der Grossen im Reiche der Elektrochemie anerkannt.

Weder die unerwartete Beziehung, die Ritter aufgedeckt, noch die interessanten Experimente, durch die er sie erläutert hatte, erregten indessen die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt. Dies geschah erst, als Volta seine Säule erfand und damit ein Mittel gab, die Spannung einer Kette auf jeden beliebigen Wert zu erhöhen. Es ist sehr spasshaft, die Worte zu lesen, mit denen Volta die Beschreibung seiner grossen Erfindung einleitet. Er betont dabei, dass es sich eigentlich um etwas sehr Überflüssiges handle. Er habe die ganze Theorie der Galvanischen Erscheinungen entwickelt und durch Messungen gestützt. Es seien allerdings nur kleine Kräfte, die zur Messung gelangten und es gäbe Menschen, die damit nicht zufrieden seien, dass die Strohhalme seines Elektrometers sich um

einige Linien auseinander bewegten; sie wollten, dass sie gleich an die Glaswände anschlügen. Und ebenso seien sie nicht zufrieden, einen kleinen elektrischen Funken zu sehen; er müsse auch tüchtig knallen. Um nun solchen ungläubigen Thomasen die Einzelheiten seiner Theorie in grossem Masstabe vorführen zu können, gebe er das Verfahren der Verstärkung der elektrischen Wirkung durch die Zusammensetzung der einzelnen Glieder zu einer Säule an. Und dann beschreibt er seine grosse Erfindung in ihren Hauptformen, der Säule und der Gefässbatterie.

Voltas eigenes Interesse ist hierbei hauptsächlich dahin gerichtet, dass man mittelst eines solchen Apparates die Schläge der elektrischen Fische nachahmen kann, und er hält es für nötig, genau zu beschreiben, wie man eine solche Säule in eine Haut einnähen und mit einem künstlichen Kopf und Schwanz versehen kann, um einen Zitteraal möglichst getreu nachzuahmen. Für uns ist es besonders interessant, hierbei zu erfahren, dass er gelegentlich bei diesen Versuchen die beiden Drähte von den Enden seiner Säule in ein Gefäss mit Wasser brachte. Hierbei muss unzweifelhaft Elektrolyse nebst Gasentwicklung eingetreten sein, doch erwähnt Volta kein Wort hiervon. War er mit Blindheit geschlagen, oder fühlte er voraus, dass die hier auftretenden chemischen Erscheinungen dazu bestimmt waren, seine mit so grossem Scharfsinn entwickelte Theorie der Berührungselektrizität zu vernichten?

Wie dem auch sei, zu einem wirksamen Werkzeuge der Elektrochemie wurde Voltas Säule erst, nachdem sie in andere Hände gekommen war, und zwar sofort. Volta hatte seine Erfindung in einem Briefe beschrieben, den er an Banks, den Präsidenten der Royal Society in London, zur Veröffentlichung in den Philosophical Transactions dieser Gesellschaft gerichtet hatte. Banks liess den Brief, bevor er ihn abdruckte, längere Zeit bei seinen Freunden zirkulieren, die sich ihrerseits beeilten, die von Volta beschriebenen merkwürdigen Versuche zu wiederholen. Bei dieser Gelegenheit bemerkten zwei von diesen, die sich sonst nicht durch wissenschaftliche Entdeckungen ausgezeichnet hatten oder künftig weiter auszeichneten, Nicholson und Carlisle, dass wenn die Leitungsdrähte von den Enden der Voltaschen Säule ohne unmittelbare Berührung sich in einer Wassermasse befanden, eine Gasentwicklung an beiden Enden eintrat. Unter den entwickelten Gasen wurde Wasserstoff alsbald mit Sicherheit erkannt, das andere erwies sich als Sauerstoff. Ebenso konnte die Ausscheidung verschiedener Metalle aus den Lösungen ihrer Salze beobachtet werden, die regelmässig an dem Drahte auftraten, der mit dem negativen Ende der Säule verbunden war.

Diese Versuche waren die Einleitung zu einer Unzahl anderer Experimente, welche nach den verschiedensten Richtungen ausgeführt wurden und die schnelle Entstehung einer eigenen Wissenschaft, der Elektrochemie, bewirkten. Die Wechselwirkung

zwischen dieser und der allgemeinen Chemie war sehr verschiedenartig; zuzeiten hat die Tochter ihre Mutter vollkommen beherrscht, zu anderen Zeiten war sie fast verschwunden. Erst in neuester Zeit scheint sich ein dauerndes Verhältnis eingestellt zu haben, indem die Elektrochemie in dem ihr zukommenden Gebiete (dem der Elektrolyte) festen Fuss gefasst hat und unter Verzicht auf überraschende hypothetische Beutezüge in die Nachbarländer in ruhiger Arbeit untersucht, wie weit sie etwa ihren Einfluss noch mit legitimen Mitteln ausdehnen kann.

Es lassen sich vorwiegend drei Richtungen unterscheiden, in denen die Elektrochemie sich entwickelt hat. Erstens ist die Voltasche Säule ein mächtiges Mittel zur Hervorbringung chemischer Reaktionen. In solcher Weise hat es eine präparative Elektrochemie nicht nur am Anfange der hier zu schildernden Periode gegeben, sondern bis auf den heutigen Tag werden mit Hilfe des elektrischen Stromes wissenschaftlich und technisch neue Stoffe und neue Darstellungsweisen entdeckt. Zweitens hat die Untersuchung der elektrischen Stromleitung in den Elektrolyten zu sehr weitgehender und tiefgreifenden Aufschlüssen geführt. Die hier liegenden Probleme sind stufenweise während einer sehr langen Periode bearbeitet worden, deren Schwerpunkt mehr nach unseren Tagen hin verschoben erscheint. Endlich ist die Frage nach der Quelle der elektrischen Erregung in der Kette ein Problem gewesen, dass bereits von Volta aufgeworfen und scheinbar gelöst, immer wieder neue

Arbeit erfordert hat, und dessen vollständige Lösung auch heute noch nicht ganz erreicht ist. Wir werden diese drei Linien nebeneinander verfolgen.

Von all den verschiedenen Forschern, die sich zunächst mit der Feststellung und Aufklärung der chemischen Wirkungen der Voltaschen Säule beschäftigen, erreichte keiner glänzendere Erfolge, als Humphry Davy (1778 bis 1829), ein junger Physikochemiker, der vor kurzem zum Professor an der Royal Institution*) ernannt worden war. Durch seine Tätigkeit und die seines mittelbaren Nachfolgers Faraday ist der Fortschritt der Elektrochemie während längerer Zeit in engen Zusammenhang mit dem schlichten Laboratorium dieser Gesellschaft gebracht worden.

Davys Arbeiten nahmen einen sehr bescheidenen Anfang. Es war sehr bald beobachtet worden, dass sich die Umgebung des negativen Poldrahtes nachdem der Strom einige Zeit durchgegangen war,

---

*) Die Royal Institution ist nicht mit der Royal Society zu verwechseln, von der oben die Rede war. Letztere ist eine gelehrte Gesellschaft, vergleichbar den wissenschaftlichen Akademien des Kontinents, während die Royal Institution ein privater Verein ist, dessen Mitglieder aus ihren Jahresbeiträgen eine Anstalt unterhalten, in welcher ihnen wissenschaftliche Vorträge, meist gemeinverständlichen Inhalts, geboten werden. Zur besseren Ausführung dieser Vorträge ist die Anstalt mit einem Laboratorium verbunden und es wurde ein Gelehrter (später mehrere) angestellt, welcher jene Lehrzwecke wahrzunehmen hatte und sich daneben in seinen Mussestunden mit eigener Forschung beschäftigen konnte. In der Wahl dieser Männer hat die Gesellschaft dauernd eine sehr glückliche Hand bewährt.

alkalisch reagierte, während die des positiven saure Reaktion aufwies. Dies schien auch einzutreten, wenn man nicht Salzlösungen, sondern reines Wasser nahm, und von phantasiereichen Leuten waren darauf abenteuerliche Theorien gegründet worden. Davy stellte sich zunächst die Aufgabe, das Tatsächliche hierbei klarzustellen, und erhielt anfangs in der Tat Ergebnisse, die auf die Entstehung solcher Stoffe aus Wasser hinzudeuten schienen, denn auch sein reinstes Wasser zeigte die Erscheinung, wenn auch ziemlich schwach. Der letzte Umstand bestärkte ihn in der Überzeugung, dass es sich nur um eine Verunreinigung handeln konnte, denn je reiner das Wasser war, um so weniger Säure und Basis trat auf. Da aber bereits ganz unglaublich geringe Verunreinigungen ausreichen, um die Reaktion zu zeigen, — Glasgefässe gaben z. B. bereits hierfür genug lösliche Stoffe an Wasser ab, — so waren besondere Vorsichtsmassregeln erforderlich, um diese Störungen auszuschliessen. Durch Arbeiten in goldenen Gefässen (Platingerät war damals noch unbekannt) gelangte Davy indessen schliesslich dahin, dass keine Säure oder Alkali mehr beim Stromdurchgang auftrat, und somit war jenes Problem gelöst.

Wir können Davy nicht durch alle weiteren Stufen seiner Arbeiten folgen. Er erkannte bald, welch einen kräftig zerlegenden Einfluss der elektrische Strom auf chemische Verbindungen allerart ausübt und unterwarf einen Stoff nach dem anderen diesem neuen Agens. Schliesslich benutzte er es, um eine alte Frage zu lösen. Die Alkalien waren

bis dahin nicht in einfachere Bestandteile zerlegt worden, obwohl sie sich in vielen Beziehungen den Metalloxyden ähnlich verhalten. Davy unterwarf sie dem Strome und konnte in der Tat eine Zerlegung nachweisen: an der einen Seite erschien Sauerstoff, wie erwartet, an der anderen Seite aber ein Metall von völlig unerwarteten, ja unerhörten Eigenschaften. Es war nicht nur äusserst leicht, sondern entzündete sich an der Luft, insbesondere wenn es auf Wasser geworfen wurde. Es war daher recht schwer, eine zur Untersuchung ausreichende Menge dieses wunderbaren Stoffes zu sammeln, doch erhielt Davy genug, um die wichtigsten Eigenschaften des Kaliums und des Natriums festzustellen.

Diese Versuche erregten ungeheures Aufsehen und machten ihren Entdecker alsbald zu einer europäischen Berühmtheit. Sie wurden überall wiederholt und bestätigt und bildeten damals ebenso einen Mittelpunkt des allgemeinen Interesses, wie in unseren Tagen die X-Strahlen und das Radium.

Die spätere Entwicklung dieser Seite der Elektrochemie hat weitere grosse Überraschungen oder theoretisch einflussreiche Entdeckungen nicht gebracht. Etwa ein halbes Jahrhundert später zeigte Bunsen, dass man eine Anzahl schwer zugänglicher Metalle durch Elektrolyse der geschmolzenen Halogenverbindungen gewinnen kann, und seit im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts die schnelle Entfaltung der Elektrotechnik auch dem Chemiker diese lenksame Energie in reichlicher Menge wohlfeil zur Verfügung stellte, hat sich eine umfangreiche und

wichtige technische Elektrochemie ausgebildet. Aber neue leitende Gedanken sind im Zusammenhange mit diesen Fortschritten nicht zutage getreten, vielmehr wird beispielsweise jetzt wieder Natrium in derselben Weise fabriziert, wie Davy es zum ersten Male erhalten hatte. —

Ungefähr gleichzeitig mit den glänzenden Entdeckungen Humphry Davys wurde eine andere Arbeit veröffentlicht, die damals kaum beachtet wurde, weil sie sich auf sehr harmlose Vorgänge bezog, die aber in der Folge einen bedeutenderen Einfluss ausüben sollte als jene. Sie war von zwei jungen schwedischen Gelehrten, Berzelius und Hisinger veröffentlicht worden und bezog sich gleichfalls auf die Zerlegung von zusammengesetzten Stoffen durch den elektrischen Strom. Es waren hauptsächlich die bekanntesten Salze, wie Salpeter, Glaubersalz, Kochsalz u. dergl. untersucht worden, und die bereits erwähnte Tatsache, dass sich Säure am positiven, Alkali am negativen Poldraht ansammelt, hatte sich als allgemein ergeben. Auf Grund dieser Beobachtung (die keineswegs allgemein gültig ist, denn aus den Salzen der Schwermetalle werden nicht deren Hydroxyde, sondern die Metalle selbst abgeschieden), betrachtete Berzelius, wie wir gesehen haben, Säure und Basis nicht nur als zwei Stoffe, aus denen man Salze herstellen kann, sondern allgemein als die Bestandteile der Salze, die auch noch in den fertigen Verbindungen eine gewisse Selbständigkeit besitzen. Konnten so die Salze als aus einem positiven und einem negativen Teil be-

stehend angesehen werden, so wurde die gleiche Betrachtungsweise alsbald auf alle anderen Stoffe ausgedehnt. Jede Verbindung bestand in Berzelius' Auffassung aus einem positiven und einem negativen Bestandteile. Die beiden entgegengesetzten Eigenschaften hoben sich aber zufolge dieser Theorie nicht genau gegenseitig auf, so dass die entstehende Verbindung immer noch positiv oder negativ war, je nach der Natur ihrer Bestandteile, und in solcher Eigenschaft in Verbindungen höherer Ordnung eintreten konnte. Für diese galt das gleiche, nur dass die übriggebliebenen positiven oder negativen Eigenschaften immer schwächer sein mussten, je höher die Ordnung der Verbindung war. Dies ist die berühmte elektrochemische Theorie von Berzelius.

Der Geschichte der eigentlichen Elektrochemie gehört die elektrochemische Theorie von Berzelius nicht an. Dies ergibt sich schon daraus, dass sie zu keiner weiteren Untersuchung auf dem gemeinsamen Gebiete der Elektrik und der Chemie Anlass gegeben hat, wie denn auch Berzelius später nie wieder auf derartige Experimente zurückgekommen ist. Ihre Bedeutung lag ganz und gar im Gebiete der chemischen Systematik und wir haben sie in dieser Beziehung eingehend kennen gelernt.

Aber auch die glänzenden Experimentaluntersuchungen von Davy waren nicht imstande eine zusammenhängende Periode elektrochemischer Forschung hervorzurufen. Die Chemie ging andere Wege und die Stoffe, welche hier das Interesse mehr und mehr fesselten, die organischen Verbindungen, zeig-

ten keine deutlichen Beziehungen zu elektrischen Fragen. Anderseits entwickelte sich die Elektrik zunächst wesentlich unter dem Einflusse der Anschauungen Voltas, dessen Theorie von der Entstehung der Elektrizität in seiner Kette durch die Berührung der verschiedenen Leiter wegen ihrer formalen Zulänglichkeit nicht nur bei den Physikern zu unbedingter Herrschaft gelangte, sondern auch die wenigen Chemiker, die sich noch mit den hergehörigen Fragen beschäftigten, in ihren Bann zog.

So bedurfte es neuer, wesentlicher Entdeckungen, um den Anstoss zu erneuern. Ja, wir werden sehen, dass einer nicht genügte, sondern eine ganze Anzahl von erneuten Anstössen erforderlich war, bis endlich die wissenschaftliche Elektrochemie entstehen konnte. Erst vor zwei Dezennien war die Zeit so weit gediehen, dass der immer wieder bearbeitete Boden zu regelmässiger Ernte bereitet war, nachdem eine ganze Anzahl führender Männer vergeblich das Ihrige getan hatten, um dies Ziel zu erreichen. —

Wir wenden uns nun zu den Untersuchungen des Leitungsvorganges in zersetzbaren Flüssigkeiten. Bereits Volta hatte Leiter erster und zweiter Klasse unterschieden. In die erste Klasse gehören die Metalle, die den Strom leiten, ohne eine Veränderung irgendwelcher Art zu erfahren, während Leiter zweiter Klasse solche sind, welche gleichzeitig chemisch zersetzt werden. In diese zweite Klasse gehören vorwiegend wässerige Lösungen von Salzen, Säuren und Basen.

Schon die ersten Untersuchungen von Nicholson und Carlisle ergaben, dass die Tatsache der chemischen Zersetzung durch den elektrischen Strom nicht die einzige Merkwürdigkeit hierbei war. An den Stellen, wo die zuführenden und abführenden metallischen Leiter in die wässerige Flüssigkeit tauchten, entwickelten sich die Gase; an der einen Seite reiner Sauerstoff, an der anderen reiner Wasserstoff. Dies erwies sich als unabhängig davon, wie lang der Weg in der Flüssigkeit zwischen den beiden Stellen war, und es entstand alsbald das Problem: wenn an der einen Seite der Sauerstoff des zerlegten Wassers sich entwickelt, wie kommt der zugehörige Wasserstoff dazu, augenblicklich an der anderen Seite zu erscheinen? Dass er auf irgendeine Weise durch die ganze Länge der Flüssigkeit schlüpft, war kaum denkbar; auch erwies sich, dass man beliebige andere Leiter zweiter Klasse dazwischen schalten kann, selbst solche, die mit Wasserstoff oder Sauerstoff reagieren, ohne dass die Gase am Erscheinen verhindert werden.

Der erste Versuch, dies Rätsel zu lösen, wurde von Theodor von Grotthus (1785 bis 1822) gemacht, der die Theorie, welche seinen Namen in der Geschichte der Elektrochemie erhalten hat, als zwanzigjähriger Jüngling veröffentlichte. Sie kam darauf hinaus, dass sich die Atome in Ketten anordnen sollten, die abwechselnd aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehen und auf die die elektrische Ladung der metallischen Leiter dann induzierend wirkt. Durch ein abwechselndes Spiel von Verbin-

dungen und Zersetzungen, das nach dem Schema der „grande chaine" in der Polonaise vor sich geht, ergab sich anschaulich, dass die Elemente nur an den metallischen Leitern ausgeschieden werden, während die innerhalb der Flüssigkeit gleichzeitig vor sich gehenden Zersetzungen immer wieder von Verbindungen gefolgt werden, so dass dort schliesslich die unveränderte Flüssigkeit wiedergefunden wird.

Diese Theorie stand sehr lange in gutem Ansehen, und sie enthält in der Tat neben vergänglichen Bestandteilen einige gesunde und dauerhafte. Vor allen Dingen den Gedanken, dass wenn man die Bestandteile des zersetzbaren Leiters gegeneinander sich verschieben lässt, so dass die einen im Sinne des positiven Stromes, die anderen im entgegengesetzten wandern, die mittleren Gebiete des Leiters diese Bestandteile hernach im unveränderten Verhältnisse enthalten werden, und Veränderungen oder Zersetzungen nur an den Enden, wo der Strom aus und ein tritt, zutage treten können. Wir werden später sehen, dass die weitere Entwicklung der Angelegenheit sich gleichfalls innerhalb dieser Vorstellung bewegt, wenn auch in freierer Weise, als dies Grotthus gemäss den wissenschaftlichen Begriffen seiner Zeit tun konnte.

Allerdings waren durch diesen Gedanken nur Möglichkeiten einer Erklärung angedeutet; zur Gewinnung einer wirklichen Einsicht waren noch genauere tatsächliche Kenntnisse erforderlich.

Bald wurde denn auch das Problem auf experimentellem Wege weiter bearbeitet, und zwar war

es Davys Nachfolger an der Royal Institution, Michael Faraday (1791 bis 1867), dem wir den nächsten grossen Fortschritt verdankten. Faraday hatte sich bereits durch seine Entdeckung der elektrischen und elektromagnetischen Induktion einen hoch angesehenen Namen gemacht, als er im Zusammenhange mit allgemeinen Aufgaben sich der Erforschung der Voltaschen Elektrizität zuwandte. Es handelte sich zunächst um die Frage, ob ausser dem wohlbekannten Unterschiede der positiven und negativen Elektrizität noch andere, von der Herkunft abhängige Unterschiede an der Elektrizität vorhanden seien, etwa wie beim Licht ausser den Intensitätsunterschieden noch Unterschiede der Farbe, bezw. der Schwingungszahl beobachtet werden können. Zu diesem Zwecke war es nötig, die verschiedenen Wirkungen der Elektrizität zu messen und sich zu überzeugen, ob diese einander proportional blieben, wenn die Herkunft der Elektrizität gewechselt wird. Hierzu dienten einerseits die bekannten physikalischen Wirkungen, wie die Ablenkung der Magnetnadel, die Wärmeentwicklung usw., anderseits sollte die chemische Wirkung benutzt werden. Bei dieser war indessen nur die allgemeine Tatsache der chemischen Zersetzung durch den Strom bekannt, dagegen nicht, von welchen Faktoren deren Betrag abhängt. Die Untersuchung dieser Frage führte alsbald zu den beiden sehr merkwürdigen Gesetzen, die Faradays Namen tragen, und die folgendes aussagen. Erstens ist in jedem Falle der Betrag der Zersetzung proportional der

durchgehenden Elektrizitätsmenge, welcher Stoff auch der Zersetzung unterworfen werden mag. Zweitens verhalten sich beim Durchgange der gleichen Elektrizitätsmenge die aus verschiedenen Verbindungen ausgeschiedenen Stoffmengen wie die Verbindungsgewichte dieser Stoffe, bezw. wie einfache Bruchteile der Verbindungsgewichte. Die durch die gleiche Elektrizitätsmenge ausgeschiedenen Stoffmengen sind nämlich den Äquivalentgewichten dieser Stoffe proportional, sie heissen daher die elektrochemischen Äquivalente.

Es ist schon in einer früheren Vorlesung dargelegt worden, dass es sich hier um ein Gesetz handelt, das eine grosse Ähnlichkeit mit dem Gesetz der Gasvolume hat, insofern als auch hier der Kapazitätsfaktor einer bestimmten Energieart, der elektrischen Energie, für chemisch vergleichbare Mengen verschiedener Stoffe den gleichen Wert annimmt. Es gibt noch mehrere andere Gesetze vom gleichen Typus.

Die Faradayschen Gesetze führen zu der Vorstellung, dass mit gegebenen Stoffmengen bestimmte Mengen positiver oder negativer Elektrizität verbunden sind und dass beide sich gemeinsam beim Stromdurchgange bewegen, entspricht insofern der Theorie von Berzelius. Man hätte daher erwarten können, dass dieser die unerwartete Hilfe aus dem physikalischen Lager mit Freuden annehmen würde, doch ging es hier ebenso, wie mit Dalton und dem Gesetze von Gay Lussac. Berzelius bezweifelte

das Gesetz und bekämpfte es sogar später mit grosser Entschiedenheit als irrig. Sein Grund hierfür beruhte auf einem Irrtum, der übrigens für jene Zeit ganz verzeihlich war. Er deutete nämlich Faradays Behauptung, dass durch den gleichen Strom äquivalente Mengen der verschiedenartigsten Verbindungen ausgeschieden wurden, in solchem Sinne, als sei die gleiche Arbeit für die Zersetzung dieser verschiedenen Verbindungen erforderlich und wandte dagegen ein, dass doch zweifellos die verschiedenen Salze durch ganz verschiedene Verwandtschaften zusammengehalten seien. Erst viel später stellte sich heraus, dass die Verschiedenheit der Verwandtschaften in dem verschiedenen Betrage der elektromotorischen Gegenkraft oder der Polarisation bei der Elektrolyse ihren Ausdruck findet, während der andere Faktor der elektrischen Energie, die Elektrizitätsmenge, den gleichen Betrag unabhängig von der Natur des Stoffes behält. So verkannte Berzelius ebenso wie es Dalton bezüglich des Gesetzes von Gay-Lussac getan hatte, gerade den Fortschritt, der sich später als die Grundlage einer Erneuerung seiner eigenen Lehre erweisen sollte; aber gleich Dalton fand er kein Gehör mit seinem Widerspruch und Faradays Gesetz kam schnell zu allgemeiner Anerkennung.

In einer wichtigen Beziehung tat übrigens Faraday seinem eigenen Gesetz unrecht, nämlich bezüglich dessen Ausschliesslichkeit und Genauigkeit. Er hielt es für möglich, und glaubte auch Beispiele dafür zu haben, dass neben der mit chemischer Zer-

setzung verbundenen oder elektrolytischen Leitung auch noch eine ohne Zersetzung erfolgende oder metallische Leitung in den Elektrolyten stattfinde. Dann würde die zersetzte Stoffmenge der durchgegangenen Elektrizität nicht genau proportional sein. Die späteren genauen Forschungen haben die strenge Gültigkeit des *Faradayschen* Gesetzes bis zu sehr weiten Grenzen ergeben.

Aus dem Umstande, dass in Leitern zweiter Klasse die chemischen Vorgänge nur dort stattfinden, wo der Strom in den Leiter eintritt oder ihn verlässt, schloss *Faraday* weiter, dass die Elektrizität innerhalb dieser Leiter der *Elektrolyte*, durch deren elektrisch geladenen Teilstücke befördert wird, und dass an den Ein- und Austrittsstellen des Stromes, an den *Elektroden*, die Elektrizität sich allein weiter bewegt, während ihr chemischer Träger zurückbleibt und durch seine Ausscheidung im unelektrischen Zustande den chemischen Vorgang bewirkt. Diese Teilstücke der Elektrolyte, welche mit dem Strom oder gegen ihn wandern, nannte er *Ionen* oder Wanderer, und zwar *Kation* den Wanderer im Sinne des positiven, *Anion* den im Sinne des negativen Stromes. Welche Teilstücke als die Ionen zu betrachten sind, hat *Faraday* nicht ganz konsequent und eindeutig entschieden; er sah als solche einerseits die Metalle und die Halogene an — im geschmolzenen Chlorsilber, das ein Lieblingsobjekt seiner Experimente war, kann man ja ausser Silber und Chlor keine anderen einfachen Ionen annehmen — aber bei den Alkalisalzen war er auch

bereit, Säure und Base als Ionen anzusehen und ebenso in den Ammoniaksalzen das Ammoniak, NH_3.

Um dieses Problem der Elektrizitätsleitung in den Elektrolyten hat sich von nun ab ein sehr wichtiger Teil der Entwicklung der Elektrochemie konzentriert, und zwar in konsequentem Ausbau von Faradays Grundanschauungen, und unter Verbesserung der von ihm begangenen sekundären Missgriffe.

Zunächst wurde der Begriff des Ions einheitlich festgestellt durch die Arbeiten von John Frederic Daniell (1790 bis 1845). Dieser englische Chemiker ist der Nachwelt hauptsächlich durch die von ihm konstruierte Kupferzinkkette im Gedächtnis geblieben, und der kleine Apparat hat in der Tat eine sehr erhebliche Rolle in der späteren Entwicklung der Wissenschaft gespielt. Es war die erste konstante Kette und hat als solche nicht nur als Grundlage für die genauere Messung elektromotorischer Kräfte gedient, sondern nicht weniger als Typus des idealen elektrochemischen Apparates. Man darf es aussprechen, dass erst seitdem man gelernt hat, an Stelle des Voltaschen Fundamentalversuches die Daniellsche Kette zum Ausgangspunkte der Lehre von der Berührungselektrizität zu machen, eine konsequente wissenschaftliche Behandlung dieses Kapitels möglich geworden ist.

Nicht minder erheblich war die begriffliche Klärung, welche Daniell durch seine Analyse des elektrolytischen Leitungsvorganges bewirkt hat. Es ist eben dargelegt worden, dass im Falle binär zu-

zusammengesetzter Salze die Frage nach den Ionen dieser Salze eindeutig entschieden werden kann. Daniell griff nun entgegen der damals üblichen Unterscheidung zwischen Halogensalzen und Sauerstoffsalzen auf die bereits von H. Davy vertretene Anschauung zurück, dass auch in den sogenannten Sauerstoffsalzen das Metall das eine Ion bildet, und die übrigen vorhandenen Elemente zusammen das andere Ion. Nach der damaligen, wesentlich durch Berzelius ausgebildeten Theorie besteht z. B. Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, aus der Base MgO und der Säure SO_3, wobei es also nötig war, die Anhydride der beiden Stoffe $Mg(OH)_2$ und H_2SO_4 als Base und Säure anzusehen. Nach Davy und Daniell sind dagegen die Salzbestandteile das Metall Mg und die Gruppe SO_4, das Sulfanion, wie es Daniell nannte, oder Sulfation, wie wir es heute nennen.

Es ist sehr bemerkenswert, dass ungefähr um dieselbe Zeit durch rein chemische Betrachtungen gleichfalls die Sauerstoffsäurentheorie von Berzelius durch die Wasserstoffsäurentheorie von Davy ersetzt wurde. Liebig wies überzeugend nach, dass nur durch die letztere Auffassung die verwickelten Verhältnisse der mehrbasischen Säuren eine einfache Darstellung erfahren können. Doch bewirkte der Umstand, dass jene reformatorische Arbeit wesentlich im Interesse der organischen Chemie ausgeführt wurde, ein verhältnismässig langsames Eindringen dieser Idee in die Kreise der Anorganiker und Elektrochemiker, die an den Anschauungen von Berzelius noch lange festhielten.

Daniell entwickelte seine verbesserte Auffassung des Ionenbegriffs in einer Reihe von Arbeiten, die einer besonderen Tatsache gewidmet waren, nämlich der auffälligen Ansammlung bezw. Verarmung bestimmter gelöster Elektrolyte an den Elektroden oder Zersetzungsstellen. Es gelang ihm nicht, zu vollständiger Klarheit hierüber zu kommen; dies war erst den Forschungen von Wilhelm Hittorf (geb. 1824) vorbehalten, der nicht nur die eben berührten Fragen aufklärte, sondern einige erhebliche weitere Schritte in der sachgemässen Auffassung der elektrolytischen Leiter tat.

Geht man nämlich von Faradays Grundanschauung aus, dass die Elektrizität mit den Ionen sich durch den Elektrolyt bewegt, so kann man nach den Geschwindigkeiten fragen, mit welchen diese Bewegungen stattfinden. Diese Geschwindigkeiten müssen sich gerade in den Erscheinungen zum Ausdruck bringen, welche Daniell untersucht hatte. Sei K das Kation und A das Anion eines Elektrolyts, so können wir folgende Betrachtung anstellen. Im Falle das Kation allein wandert, das Anion dagegen in Ruhe bleibt, muss nach einem bestimmten Stromdurchgange die Konzentration des Anions überall die frühere geblieben sein, während vom Kation an der Anode eine Menge fortgegangen ist, die dem Faradayschen Gesetz entspricht, und die sich an der Anode als gleich grosser Überschuss vorfinden muss. Natürlich muss, da die Ionen nach Abgabe der elektrischen Ladung meist nicht bestehen können, dafür gesorgt sein, dass an den Elektroden

passende chemische Vorgänge mit den Teilstücken des Elektrolyts eintreten können, welche die Bestimmung der fraglichen Mengen ermöglichen. Wandert umgekehrt allein das Anion, so muss die Konzentration des Kations überall unverändert bleiben und die des Anions die entsprechende Änderung an den Elektroden erfahren. Wandern endlich beide Ionen, so wird an der Anode ein bestimmtes Minus des Kations, an der Kathode ein entsprechendes Minus des Anions beobachtet werden, und diese Verluste stehen in dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen diese beiden Ionen wandern

Dies ist der einfache und durchschlagende Grundgedanke Hittorfs. Man kann durch die Analyse der Lösungen, welche die Elektroden umgeben, zu einer Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten gelangen, mit welchen sich die Ionen durch den Elektrolyten bewegen.

Hittorf bestimmte in einer Reihe von klassischen Arbeiten diese Geschwindigkeitsverhältnisse für eine grosse Anzahl von Elektrolyten, wobei sich vielerlei Aufklärung über damals strittige chemische Fragen ergab. Man hätte denken sollen, dass die grosse Vereinfachung, welche sich aus diesen Betrachtungen für das ganze Problem ergab, alsbald zu einer allgemeinen Annahme dieser Gesichtspunkte hätte führen sollen. Dies war aber durchaus nicht der Fall. Hittorf war ein junger, unbekannter Mann und an dem vorliegenden Problem hatten damals eben einige führende Gelehrte ihre Kräfte vergeblich versucht. Infolge einer zwar nicht hübschen,

aber sehr menschlichen, d. h. allgemein verbreiteten psychischen Reaktion trat nicht die Freude am erlangten intellektuellen Fortschritt, sondern die Eifersucht auf die bessere Leistung der Unbekannten in den Vordergrund und durch ein stillschweigendes Abkommen der Beteiligten, welche die öffentliche Meinung in der Wissenschaft, wenigstens zeitweilig, beherrschten, blieben Hittorfs Resultate zunächst ganz unbeachtet.

Dies wurde erst anders, als F. Kohlrausch ein Verfahren zur leichten und genauen Messung der Leitfähigkeit der Elektrolyte ausgearbeitet hatte und mittelst desselben eine grosse Anzahl von Untersuchungen anstellte. Hierbei fand er folgendes. Nennt man diejenige Leitfähigkeit, welche sich zwischen zwei um ein Zentimeter entfernten Elektroden zeigt, wenn ein Mol (d. h. ein Molekulargewicht in Grammen) des betreffenden Elektrolyten nebst seinem Lösungsmittel sich in diesem Raume befindet, die molekulare Leitfähigkeit, so gilt für diese, dass sie sich bei den verschiedenen Salzen additiv aus zwei Konstanten zusammensetzt, die durch die beiden Ionen des Salzes bestimmt werden. Fasst man diese Konstanten als die Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Ionen auf, so kann man auch sagen, dass die Geschwindigkeit jeder Art Ionen unabhängig ist von den anderen Ionen, mit denen es Salze bildet. Kohlrausch bezeichnete daher sein Gesetz als das Gesetz von der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Jetzt hatte man über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zwei ganz unabhängige Daten zur Verfügung. Die Versuche von Hittorf ergaben das Verhältnis je zweier Wanderungsgeschwindigkeiten, während die von Kohlrausch die Summe von je zwei Wanderungsgeschwindigkeiten ergaben. Infolge dessen müssen offenbar ganz bestimmte Zahlenverhältnisse zwischen den „Überführungszahlen“ von Hittorf und den Leitfähigkeitszahlen von Kohlrausch bestehen. Bezeichnet man die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen K_1, K_2, K_3 usw., mit u_1, u_2, u_3 usw., und die der Anionen A_1, A_2, A_3 usw. mit v_1, v_2, v_3 usw., so ergeben die Messungen Hittorfs die Verhältnisse u/v und die Kohlrauschs die Summen $u + v$. Ist für ein Paar Ionen, z. B. für K_1 und A_1 das Verhältnis u_1/v_1 durch Überführung bestimmt worden, so kann man dessen Leitfähigkeit $u_1 + v_1$ in diesem Verhältnis teilen und erhält so die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen A_1 und K_1. Durch die Bestimmung weiterer Leitfähigkeiten der Salze A_1K_2, A_1K_3, A_1K_4 usw. und A_2K_1, A_3K_1, A_4K_1 usw. erhält man die Werte $u_1 + v_2$, $u_1 + v_3$, $u_1 + v_4$ usw. sowie $u_2 + v_1$, $u_3 + v_1$, $u_4 + v_1$ usw., d. h. man kann durch Subtrahieren von u_1 bez. u_2 die Wanderungsgeschwindigkeiten beliebiger anderer Ionen bestimmen. Mittelst dieser kann man wieder die entsprechenden Verhältnisse u/v berechnen und kann diese Zahlen mit den unmittelbaren Messungen Hittorfs vergleichen. Ebenso kann man die Leitfähigkeiten aller anderen Kom-

binationen zwischen jenen Ionen, d. h. der entsprechenden anderen Salze vorausberechnen und sie mit der unmittelbaren Messung vergleichen. Es handelt sich mit einem Worte um eine Gruppe von Beziehungen, die ganz ähnlich den von Richter für die Äquivalentgewichte der Säuren und Basen gefundenen sind, und eine entsprechende Prüfung an der Erfahrung gestattet. Kohlrausch hat nachgewiesen, dass alle diese Beziehungen wirklich zutreffen und hat dadurch die Fruchtbarkeit von Hittorfs Anschauungen auf das überzeugendste klargestellt.

Aber noch viel folgenreicher sollten die Ergebnisse dieser Messungen werden. Die Tatsache, dass ein bestimmtes Ion gleich schnell wandert, welches auch die anderen Ionen seien, mit denen es zu Salzen „verbunden" ist, beweist, dass der Umstand dieser „Verbindung" auf die Beweglichkeit der Ionen gar keinen Einfluss ausübt. Dies ist ganz unverständlich, wenn man sich in der damals üblichen Weise vorstellt, dass die Ionen miteinander durch eine chemische Verwandtschaft verbunden sind, die von Fall zu Fall sehr verschieden gross angenommen wurde. So wandert z. B. Kaliumion ebensoschnell, wie Ammoniumion in allen entsprechenden Salzen, während man doch die Kaliumsalze als durch die stärksten, die Ammoniumsalze dagegen als durch sehr schwache Affinitäten gebunden ansah. Schon Hittorf hatte auf derartige Widersprüche mit den üblichen Anschauungen hingewiesen. Kaliumsalze leiten von allen Salzen am besten, werden also an-

scheinend am leichtesten in ihre Ionen gespalten, während Quecksilbersalze sehr schlecht leiten, also einen starken Zusammenhang ihrer Ionen erkennen lassen. Dies ist gerade das Gegenteil der üblichen Auffassung über die entsprechenden chemischen Verwandtschaften.

Ferner war bekannt, dass solange die Polarisationen an den Elektroden nicht in Betracht kommen, das Verhalten der elektrischen Leitung in den Elektrolyten von dem in den Metallen nicht verschieden ist: die allergeringste elektromotorische Kraft bewirkt einen entsprechenden Strom, der nur noch von der Leitfähigkeit abhängt. Müssten erst die Salze des Elektrolyts durch die Wirkung des Stromes in die Ionen getrennt werden, so würde hierzu eine gewisse elektromotorische Kraft erforderlich sein, und erst nachdem diese erreicht ist, könnte die Stromleitung beginnen. Da dies der Erfahrung widerspricht, hatte schon R. Clausius im Jahre 1857 auf Grund der Molekularhypothese angenommen, dass einige wenige Salzmolekeln schon durch ihr gegenseitiges Zusammentreffen in ihre Ionen gespalten würden, und dass diese die Stromleitung besorgen. Indessen würde aus dieser Annahme folgen, dass die molekulare Leitfähigkeit um so geringer werden müsste, je verdünnter man die Lösung macht, weil das Zusammentreffen und die davon abhängige Spaltung um so weniger erfolgen musste, je entfernter die Molekeln infolge der zunehmenden Verdünnung voneinander sich bewegen. Nun zeigt die Erfahrung aber gerade das Gegenteil: die mole-

kulare Leitfähigkeit nimmt bei steigender Verdünnung zu und nähert sich dabei einem Maximum, dass für viele Salze bereits bei messbaren Verdünnungen praktisch erreicht wird. Man müsste also im Sinne dieser Hypothese vielmehr annehmen, dass die Ionen in der verdünnten Lösung voneinander ganz getrennt sind, und sich um so mehr verbinden, je häufiger sie sich in konzentrierteren Lösungen begegnen.

Clausius konnte diesen Schluss noch nicht ziehen, da er die letzterwähnte Tatsache nicht kannte. Dagegen ist er von Svante Arrhenius (geb. 1859) im Jahre 1887 gezogen worden, und mit ihm hat die neue Periode der Elektrochemie begonnen.

Zunächst kann man diese Annahme von ihren hypothetischen Bestandteilen befreien, indem man sich auf das Gesetz der chemischen Massenwirkung stützt. Betrachtet man die Ionen als Stoffe, die unter gewissen Bedingungen selbständig bestehen können, so folgt aus dem erwähnten Gesetz unmittelbar, dass mit steigender Konzentration eine zunehmende Verbindung, mit steigender Verdünnung eine zunehmende Spaltung eintreten muss. Ja, das Gesetz lässt sogar den Zusammenhang des gespaltenen Anteils mit der Verdünnung voraussehen, und die Erfahrung hat die Voraussicht in einer sehr grossen Anzahl von Fällen exakt quantitativ bestätigt.

Ebenso hat sich in Übereinstimmung mit der Theorie ergeben, dass Kohlrauschs Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen eine genaue Geltung erst bei sehr grosser Verdünnung er-

reicht, wo die Ionenspaltung oder elektrolytische Dissoziation praktisch vollständig ist. Bei geringeren Verdünnungen gilt es annähernd, wenn man solche Elektrolyte miteinander vergleicht, deren Dissoziation annähernd übereinstimmt.

Aber die glänzendste Bestätigung erfuhr die Theorie von Arrhenius im Zusammenhange mit van 't Hoffs Theorie des osmotischen Druckes (S. 66). Während nämlich diese von den Verhältnissen der organischen Verbindungen völlig befriedigende Rechenschaft gab, versagte sie scheinbar hoffnungslos in dem überaus wichtigen Falle der wässerigen Salzlösungen. Die osmotischen Drucke, Erniedrigungen des Gefrierpunkts und Erhöhungen des Siedepunkts, welche man bei solchen Lösungen beobachtete, erwiesen sich als viel zu gross. Sie waren bei Salzen vom Typus des Chlorkaliums fast doppelt so gross, als sie sein sollten und stiegen beim Kaliumsulfat und ähnlichen Salzen bis in die Nähe des dreifachen theoretischen Wertes. Bei Salzen von übereinstimmendem Typus waren die Abweichungen von gleicher Grösse und Beschaffenheit.

Die Annahme einer Polymerisation des gelösten Stoffes war unzulässig, denn sie hätte gerade das Gegenteil: zu kleine Werte des osmotischen Druckes und der davon abhängigen Grössen ergeben. Die Annahme einer Dissoziation schien ausgeschlossen, da es sich bereits um die einfachsten Formeln handelte, die man schreiben konnte. Da die Konstante des Gesetzes von van 't Hoff mit der Gaskonstante

übereinkam, war auch die Möglichkeit ausgeschlossen, etwa bei den als Typen benutzten organischen Verbindungen Polymerisation anzunehmen, um für die Salze richtige Werte zu erhalten; ausserdem ergaben die verschiedenen Salztypen verschiedenartige Abweichungen und verhinderten so eine einheitliche Rechnung in solchem Sinne. Kurz, die Widersprüche waren so gross, dass van 't Hoff sie ungelöst lassen musste, indem er als Ausdruck für das irrationale Verhalten dieser Stoffe einen Irrationalkoeffizienten i einführte und für sie die Gleichung des osmotischen Druckes in der Gestalt $pv = iRT$ schrieb.

Hier nun zeigte Arrhenius, dass der ominöse Koeffizient i stets und nur bei solchen Lösungen auftritt, welche den elektrischen Strom leiten und also Elektrolyte sind. Nimmt man an, dass in solchen Lösungen nicht die Salze als solche bestehen, sondern dass sie mit steigender Verdünnung zunehmend in ihre Ionen zerfallen, so erklären sich alle die Widersprüche auf einmal. In einer Lösung, welche ein Mol oder 74·5 g Chlorkalium enthält, ist nicht ein Mol gelöster Substanz vorhanden, sondern es sind bei grosser Verdünnung, wo das ganze Salz in die Ionen Chlor und Kalium zerfallen ist, zwei Mole da. Daher ist auch der osmotische Druck doppelt so gross, als man ihn unter der Annahme des unzerlegten Bestehens des Chlorkaliums berechnet, und ebenso die von ihm abhängigen Änderungen des Gefrier und Siedepunkts. Bei weniger verdünnten Lösungen ist der Zerfall unvollständig

und sind die Abweichungen entsprechend kleiner. Salze vom Typus des Kaliumsulfats, K_2SO_4 zerfallen in drei Mole Ionen, 2 K und SO_4 und bewirken daher im Grenzfalle eine dreifache Abweichung. Kurz, alle scheinbaren Widersprüche gegen die Theorie des osmotischen Druckes verschwinden durch die Annahme der elektrolytischen Dissoziation und verwandeln sich in ebensoviele Bestätigungen dieser Theorie und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Endlich erklärt diese Theorie altbekannte aber niemals verstandene chemische Tatsachen. Die analytische Chemie der salzartigen Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, dass die verschiedenen Reagentien niemals das einzelne Salz anzeigen, sondern nur die übereinstimmenden Bestandteile oder Ionen beliebiger Salze erkennen lassen. So werden alle salzartigen Chloride durch Silbersalze gefällt, unabhängig von dem Metall oder Radikal, mit welchem das Chlor verbunden ist (oder vielmehr war). Und als Reagens auf solche Chlorverbindungen braucht man nicht etwa gerade das übliche Silbernitrat zu nehmen: jedes beliebige Silbersalz tut es, wenn es nur im Wasser löslich ist. Wieso diese einfache Beziehung besteht, konnte früher nie begriffen werden, und man hatte nur deshalb aufgehört, sich darüber zu wundern, weil man es alle Tage erlebte. Jetzt war plötzlich alles klar geworden: die analytischen Reaktionen erfolgen zwischen Ionen, und damit sie eintreten müssen eben nur die betreffenden Ionen vorhanden sein. Silberion ist ein Reagens auf

Chlorion, und wenn diese beiden innerhalb einer Lösung zusammentreffen, so entsteht der Chlorsilberniederschlag, unabhängig davon, welche andere Ionen zugegen sein mögen. Denn diese haben keinen Einfluss, weil sie frei neben den genannten Ionen bestehen.

Ich kann unmöglich die ganze Mannigfaltigkeit von Aufklärungen auf den verschiedensten Gebieten hier zusammenstellen, die wir jener genialen Theorie verdanken. Ich brauche es auch nicht, denn heute lernt jeder Anfänger bereits die Grundzüge der Lehre von den freien Ionen kennen und sie anwenden, und es hat sich erwiesen, dass gerade der elementare Unterricht in der Chemie durch sie ausserordentlich an Klarheit und Interesse gewinnt. Es genügt also anzugeben, dass es kaum einen Teil der Chemie der Salze gibt, der nicht durch die Theorie von Arrhenius Aufklärung und Förderung erfahren hätte. Was die elektrochemische Theorie von Berzelius nicht erreicht hatte, eine Theorie der chemischen Vorgänge selbst zu sein, ist durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation erreicht worden. Gleichzeitig aber ist auch ihre Grenze zutage getreten, deren Nichtbeachtung für die Anschauungen von Berzelius so verhängnisvoll geworden war. Die Theorie findet ihre Anwendung zunächst ausschliesslich auf elektrolytisch leitende Gebilde, also in erster Linie auf wässerige Salzlösungen, in zweiter auf geschmolzene Salze. Auf Nichtleiter, die den grössten Teil der organischen Verbindungen bilden, darf die Theorie in ihrem gegenwärtigen Zustande

nicht angewendet werden, denn ihre Voraussetzungen sind nicht erfüllt. Es ist nicht undenkbar, dass auch die Ester, Alkohole, Ketone usw. später einmal Anwendungen der Theorie gestatten werden, da sie nicht ganz ohne Leitfähigkeit sind und diese fast sicher elektrolytischer Natur ist, also die Anwesenheit von Ionen voraussetzt. Aber diese Fragen verlangen vor allen Dingen eine genaue experimentelle Untersuchung, die wegen des enormen Einflusses geringer Verunreinigungen grosse Schwierigkeiten bietet.

Zum Schlusse dieser Betrachtungen sind noch einige Worte über die Natur der Ionen zu sagen. Im Sinne der Atomhypothese hat man sie als elektrisch geladene Körperchen betrachtet, die vermöge einer besonderen Eigentümlichkeit nur ganz bestimmte Elektrizitätsmengen oder einfache Multiple dieser Menge enthalten können. Und zwar haben die physikalischen Forschungen der neuesten Zeit über die Elektrizitätsleitung in Gasen zu der Ansicht geführt, dass diese Elektrizitätsmengen Elementarquanten der „Elektrizität" seien, die sich nicht weiter teilen lassen, sondern ähnlich den ponderabeln Atomen die letzte Grenze der möglichen Verkleinerung der Elektrizitätsmengen darstellen. Wir können diese Betrachtungen hier auf sich beruhen lassen; so interessante Ergebnisse sie auf dem Gebiete der Gasleitung geliefert haben, für die Leitung in Elektrolyten haben sie keine neuen Gesichtspunkte von Belang ergeben. Von unserem allgemeinen Standpunkte aus werden wir nur sagen können, dass der Durch-

tritt von Elektrizitätsmengen durch die Grenzflächen von Elektrolyten erfahrungsmässig mit dem Freiwerden entsprechender Stoffmengen verbunden ist. Darüber, wie innerhalb des Elektrolyten die Beziehung zwischen diesen Stoffen und der elektrischen Energie aufzufassen ist, gibt die Erfahrung keinen Anhaltspunkt, ausgenommen, dass ein stromdurchflossener elektrolytischer Leiter sich in jeder Beziehung nach aussen genau ebenso verhält, wie ein stromdurchflossener Leiter erster Klasse von gleicher Gestalt und Leitfähigkeit. Man bedarf daher auch keiner besonderen Annahme hierüber.

Die chemische Auffassung der Ionen ist durchaus die, dass sie spezifischer Stoffe mit spezifischen Eigenschaften sind. Es hat in der ersten Zeit der Ionentheorie viel Erörterung darüber gegeben, dass die elementaren Ionen von den betreffenden Elementen so ganz verschieden seien. Die voraussetzungsloseste Auffassung ist, beide als allotrop anzusehen, etwa wie Sauerstoff und Ozon oder roten und weissen Phosphor. Denn die einzige hypothesenfreie Definition der Allotropie besteht darin (S. 155), dass es sich um Stoffe von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem Energieinhalt handelt. Diese Definition trifft auch für die Verschiedenheit zwischen Chlorgas und Chlorion zu, doch ist sie nicht erschöpfend. Alle Ionen haben ausserdem die Eigenschaft, dass sie nur gleichzeitig mit äquivalenten Mengen entgegengesetzter Ionen vorkommen. Von welcher chemischen Beschaffenheit diese anderen Ionen sind, ist ganz gleichgültig;

wesentlich ist nur, dass stets gleichzeitig äquivalente Mengen von Kation und Anion in einer Flüssigkeit anwesend sein müssen. Nur wenn diese Flüssigkeit elektrische Ladungen als Ganzes trägt, darf und muss man die Anwesenheit eines Überschusses entsprechender Ionen annehmen, die gleichzeitig mit der Ladung an der Oberfläche des Leiters angeordnet sind. Doch sind diese Mengen unter allen Umständen äusserst klein, da geringen Stoffmengen sehr grosse Mengen Elektrizität entsprechen. Man gelangt somit zu einer zusammenfassenden Vorstellung von der Beschaffenheit der Ionen, wenn man sie als Stoffe ansieht, die mit bestimmten, sehr grossen Elektrizitätsmengen verbunden sind, und deshalb andere Energieverhältnisse und auch andere physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen, als die gleich zusammengesetzten, nicht ionisierten Stoffe. Ähnlich wie der Gaszustand durch die Behaftung mit grossen Volumen gekennzeichnet ist, so ist es der Ionenzustand durch die Behaftung mit grossen Elektrizitätsmengen, und in beiden Fällen bedingt das Vorwalten der bestimmten Energieart (Volumenenergie und elektrische Energie) ganz bestimmte, einfache und allgemeine Eigenschaften.

Wir wenden uns nun zum dritten grossen Problem der Elektrochemie, zu der Frage nach dem Sitze und der Quelle der elektromotorischen Kraft in der Kette.

Das grosse Verdienst Voltas bei der Bearbeitung der von Galvani entdeckten Erscheinungen war, dass er den rein physikalischen Teil aus ihnen

aussonderte und die Darstellung und Messung der elektrischen Erregungen bei der Zusammenstellung verschiedener Leiter experimentell soweit klargestellt, dass man dem Wissen seiner Zeit gemäss die Frage als grundsätzlich gelöst betrachten konnte. Volta wies nach, dass mindestens drei verschiedene Leiter zum Zustandekommen elektrischer Wirkungen erforderlich sind, und zwar zwei metallische und ein flüssiger. Der Nachweis, dass auch ein metallischer Leiter und zwei flüssige oder gar drei Flüssigkeiten elektrische Erregungen geben können, liess übrigens gleichfalls nicht lange auf sich warten.

Ordnet man zwei Metalle M_1 und M_2 mit einer Flüssigkeit F zu einer Kette, so bestehen drei Berührungen, nämlich zwei zwischen Metall und Flüssigkeit und einer zwischen beiden Metallen. Der Sitz der elektrischen Erregung kann an jeder dieser Stellen liegen, und Volta stellte sich die Aufgabe, auszumachen, wo er ist.

Zunächst überzeugte er sich, dass es nicht möglich ist, aus Metallen allein wirkende Ketten herzustellen. Keine Anordnung irgendwelcher Leiter erster Klasse ergab irgendwie elektrische Wirkung und somit lag der Schluss nahe, dass an den Berührungsstellen der Metalle keine elektromotorische Kraft entsteht. Sie wäre demgemäss an den Berührungsstellen Metall : Flüssigkeit zu suchen.

Dem widersprach aber ein Versuch, der seitdem als der Voltasche Fundamentalversuch ein regelmässiger Bestandteil der physikalischen Lehrbücher und eine Sorge der Physiklehrer geworden

ist; letzteres, weil er so oft nicht auskommt. Volta stellte ihn ursprünglich so an, dass er zwei Platten aus verschiedenem Metall, insbesondere aus Zink und Kupfer, die gut aufeinander geschliffen waren, miteinander in Berührung brachte, sie möglichst parallel voneinander entfernte und nun ihren elektrischen Zustand untersuchte. Wenn der Versuch gelingt, so erweist sich das Zink positiv, das Kupfer negativ.

In reinerer Form, in welcher er auch zu Messungsversuchen ausgebildet worden ist, hat Volta seinen Versuch derart angestellt, dass man die beiden Platten isoliert einander nahe parallel aufstellt, sie einen Augenblick mit einem durch einen Draht aus einem der beiden Metalle leitend verbindet und sie nach der Entfernung des Drahtes trennt. Beide Platten erweisen sich dann geladen, und zwar in der angegebenen Weise. Misst man die elektrische Spannung, die zwischen ihnen während der Gegenüberstellung bestand, so erhält man ungefähr dieselben Werte, die gefunden werden, wenn man beide Metalle in eine wässerige Flüssigkeit taucht, und die Spannung dieser Kette misst.

Volta und mit ihm unzählige Naturforscher der Folgezeit deuteten diese anscheinend widersprechenden Versuche folgendermassen. Aus der Tatsache, dass aus Metallen allein keine wirkende Kette gebaut werden kann, scheint zu folgen, dass zwischen ihnen keine elektromotorische Kraft besteht; der Fundamentalversuch dagegen ergibt, dass die ganze elektromotorische Kraft der Kette dem Metallkontakt zuzuschreiben ist, denn hierbei kommt kein

flüssiger Leiter in Wirkung. Um beide Ergebnisse zu vereinigen, muss man annehmen, dass allerdings zwischen den Metallen elektromotorische Kräfte bestehen, dass diese aber miteinander so verknüpft sind, dass sie sich bei Ketten aus Metallen allein aufheben. Haben wir also die drei Metalle A, B und C, und ordnen sie zur geschlossenen Kette, so sind in dieser die drei elektromotorischen Kräfte A:B, B:C und C:A; es muss also A:B + B:C + C:A = 0 oder auch A:B + B:C = A:C sein, da A:C = — C:A gesetzt werden muss, weil sich der Sinn der Spannung mit der Richtung umkehrt: ist C um ein Gewisses negativer als A, so ist A um so viel positiver als C. Die Gleichung A:B + B:C = A:C besagt aber, dass die Spannung zwischen zwei Metallen gleich gross wird, gleichgültig ob die Metalle sich unmittelbar berühren, oder ob ein anderes Metall (oder auch beliebig viele andere Metalle, wie sich leicht beweisen lässt) dazwischen geschaltet wird.

Somit bestand Voltas Theorie der Galvanischen Kette darin, dass die elektromotorische Kraft der Kette an der Berührungsstelle der beiden Metalle zustande kommt, und dass an der beiden Berührungsstellen Metall: Flüssigkeit keine, oder keine erheblichen Kräfte vorhanden sind. Die späteren Forschungen haben dazu geführt, auch das Vorhandensein elektromotorischer Kräfte an diesen Stellen anzunehmen, wenn sie meist auch viel kleiner seien, als die vom Metallkontakt herrührende.

Trotz ihrer Künstlichkeit errang Voltas Theo-

sie alsbald die allgemeine Zustimmung. Dies mag zum Teil an den grossen äusseren Ehren liegen, die Volta damals empfing; doch dürfte der Grund für ihre Annahme seitens der Physiker hauptsächlich in ihrer formalen Abrundung liegen. So hatten weder die glänzenden elektrochemischen Entdeckungen Davys noch die allgemeine Annahme der elektrochemischen Theorie der chemischen Verbindungen von Berzelius den Erfolg, eine chemische Theorie der Galvanischen Erscheinungen zur Entwicklung zu bringen.

Auch ein Feldzug, den der Genfer Physiker De la Rive zugunsten einer chemischen Theorie der Kette unternahm, verlief resultatlos. Nachdem nämlich der erste blendende Glanz der Voltaschen Theorie verblasst war, entstanden halbbewusste Zweifel an ihr, weil sie zwar vom Orte, nicht aber von der Quelle der elektromotorischen Kraft in der Kette Auskunft gab. Heute würden wir nicht lange im Zweifel sein, zu erklären, dass eine blosse Berührung ohne irgendwelche begleitende Änderung niemals den elektrischen Strom erzeugen kann, den wir in der Kette fliessen und Arbeit verrichten sehen; es muss notwendig an irgendeiner Stelle die Energie für diese Vorgänge aufgebracht werden, und diese kann man nur in den chemischen Vorgängen zwischen den Metallen und der wässerigen Flüssigkeit suchen. Aber wir dürfen nicht vergessen, dass die eben geschilderten Vorgänge in den ersten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts liegen, wo das Gesetz der Erhaltung der Energie nur als undeut-

liche Ahnung in einigen wenigen vorgeschrittenen Köpfen bestand. Einen gewissen instinktiven Widerwillen gegen flagrante Verletzungen dieses Gesetzes hatten einige Forscher allerdings bei sich bereits als unbewusste Summierung entsprechender Erfahrungen ausgebildet; doch wenn damals die berühmte Frage: Instinkt oder Überlegung? gestellt worden wäre, so hätte die Antwort immer nur: Instinkt lauten dürfen.

Da nun aber die Gegengründe der Vertreter der chemischen Theorie des Galvanismus nicht aus diesem dunkeln Gebiet genommen werden konnten, so musste sie sich mit weniger durchschlagenden Argumenten begnügen, gegen welche sich die Kontaktisten erfolgreich verteidigen konnten. Vergeblich machten z. B. die „Chemiker" gegen den Voltaschen Fundamentalversuch geltend, dass infolge der unvermeidlichen Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit eine chemische Wirkung keineswegs ausgeschlossen sei. Die Gegner erwiderten mit Recht, dass es Sache der „Chemiker" sei, deren Einfluss nachzuweisen; die experimentellen Hilfsmittel jener Zeit waren aber hierzu noch nicht ausreichend. Erst in neuester Zeit haben diese sich soweit entwickelt, dass jener Nachweis erbracht werden konnte. Anderseits fehlte es den Chemikern an einer klaren Theorie, in welcher Weise der chemische Vorgang mit dem elektrischen verbunden oder verkoppelt sein müsse. Zwar hatte bereits Ritter klar ausgesprochen, dass nur solche chemische Vorgänge, die ohne den elektrischen überhaupt nicht zustande

kommen, diesen letzteren bedingen können und er hatte an einigen Beispielen diese allgemeine Forderung in konkrete Gestalt übertragen. Doch war dieser Hinweis mit den übrigen Arbeiten Ritters in Vergessenheit geraten und musste in neuester Zeit von neuem entdeckt werden, wobei freilich auch die allgemeine Bedingung bestimmter ausgesprochen werden konnte.

Einstweilen nahm man allgemein an, dass wenn an einer Stelle der Kette eine chemische Reaktion vor sich ging, an dieser Stelle auch die Elektrizität erzeugt wurde. Wenn man z. B. Zink und Kupfer in verdünnte Schwefelsäure taucht, so wird das Zink aufgelöst und dort sollte sich daher die Elektrizität entwickeln. Diese Annahme, die nicht richtig ist, führte denn auch zu einer experimentellen Widerlegung der chemischen Theorie, die so überzeugend aussah, dass sogar Berzelius sie als bindend annahm, obwohl er früher neben seiner elektrochemischen Theorie der chemischen Verbindungen auch die chemische Theorie der Kette als richtig angesehen hatte.

Bringt man nämlich das Zink in irgendein neutrales Salz, das Kupfer dagegen in Salpetersäure (die durch eine poröse Scheidewand oder durch den Unterschied der Dichten vom Zink ferngehalten wird), so findet eine stürmische chemische Reaktion nicht beim Zink, sondern beim Kupfer statt. Eine solche Kette mit verkehrtem chemischem Vorgange kehrt aber keineswegs ihren Strom um, sondern zeigt die gleiche Stromrichtung, wie die Zinkkupferkette in Schwefelsäure, und der Strom ist sogar stärker, als

wenn der chemische Vorgang beim Zink ist. Hieraus geht hervor, wie die Vertreter der Kontakttheorie schlossen, dass der chemische Vorgang keinen Einfluss auf den Strom hat, sondern nur die Natur der Metalle, gemäss ihrer Theorie.

Man muss gestehen, dass vom Standpunkte der damaligen Kenntnisse gegen diesen Schluss nichts zu sagen war, und dass Berzelius berechtigt war, in diesem Versuche den Beweis für die Kontakttheorie zu sehen. Dass der stürmische chemische Vorgang am Kupfer mit der Entstehung des Stromes nichts zu tun hat, und dass trotz der neutralen Beschaffenheit der das Zink umgebenden Flüssigkeit während des Stromdurchganges in dieser Zink aufgelost wird, wusste man damals nicht, und erst auf der Grundlage einer grossen Anzahl späterer Entdeckungen und Aufklärungen konnte die Theorie dieses Versuches im Sinne der chemischen Anschauungen gegeben werden.

Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber diesem ergebnislosen Hin und Wieder brachten erst die Entdeckungen Faradays über den untrennbaren Zusammenhang zwischen Leitung und Zersetzung beim Durchgang der Elektrizität durch Leiter zweiter Klasse. Es bedarf kaum der ausdrücklichen Versicherung, dass Faraday sich ganz entschieden auf die Seite der Chemiker stellte. Auf die vielen Experimente, die er zur Stütze seiner Ansicht beibrachte, wollen wir nicht eingehen; auch ihnen gegenüber bewährte sich die formale Konsequenz der Voltaschen Theorie, und es war ihr immer möglich, durch

passende Annahmen, wenn diese auch meist recht künstlich ausfielen, die Tatsachen nach ihrem Schema zu deuten. Dies liegt daran, dass in allen Versuchen immer die Summen mehrerer Spannungen an verschiedenen Berührungsstellen in Betracht kamen. Die Folge davon ist, dass die Anzahl der Einzelspannungen immer grösser ist, als die der unabhängigen Messungen, so dass man über eine Einzelspannung eine beliebige Annahme machen darf, der gemäss dann die übrigen Spannungen berechnet werden, ohne dass man mit den Tatsachen in Widerspruch zu geraten braucht.

Erst am Ende seiner elektrochemischen Untersuchungen bringt Faraday einen Gedanken vor, der oben bereits als der durchschlagende erwähnt wurde. Er betont, dass der Galvanische Strom Arbeit leisten kann. Wenn nun durch die blosse Berührung, wie dies Volta behauptete, die Ursache des Stromes gegeben sei, so wäre dies gleichbedeutend mit einer Schaffung von Arbeit aus nichts, dies aber sei widersinnig.

Man muss bedenken, dass diese Betrachtung im Jahre 1840 ausgesprochen wurde, also zwei Jahre bevor die erste Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie durch J. R. Mayer erfolgte. Was uns gegenwärtig trivial erscheint, war damals nicht nur ein neuer, sondern ein bestrittener Gedanke; wurde doch zu jener Zeit von dem eifrigsten Vertreter der Voltaschen Theorie in Deutschland, dem Kieler Physikprofessor Pfaff, die Unerschöpflichkeit ausdrücklich als zum Wesen einer wahren

Naturkraft gehörig erklärt. Um so grössere Achtung schulden wir Faraday, der mit sicherem Instinkt diese Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Energie vorausgesehen hatte, obwohl wir aus seinen späteren Veröffentlichungen erkennen können, dass er keineswegs zur vollständigen Klarheit hierüber sich durchzuringen vermochte. Den Gedanken von der gegenseitigen Umwandelbarkeit der verschiedenen Naturkräfte hat er allerdings als allgemeinen Leitgedanken bei seinen vielen und weitverzweigten experimentellen Forschungen stets benutzt.

Binnen kurzer Zeit trat nun auch die bewusste Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf die Kette ein. William Thomson und Helmholtz entwickelten unabhängig voneinander den gleichen Gedanken, der sich folgendermassen darstellen lässt. Die elektrische Energie ist das Produkt aus Elektrizitätsmenge und Spannung; nun ist der erstere Faktor durch das Faradaysche Gesetz gegeben, demzufolge beim Durchgang gleicher Elektrizitätsmengen durch irgendwelche Ketten äquivalente Mengen der beteiligten Stoffe sich chemisch umwandeln. Die Verschiedenheiten der chemischen Energie dieser Vorgänge in der Kette, die in der verschiedenen Wärmeentwicklung zutage treten, welche diese Vorgänge beim unmittelbaren Verlauf ergeben, müssen somit in den verschiedenen Werten der elektromotorischen Kraft zutage treten. Dividiert man demnach die Wärmeentwicklung der Reaktion durch die Elektrizitätsmenge, welche der be-

trachteten Menge der Stoffe nach dem Faradayschen Gesetze entspricht, so erhält man die elektromotorische Kraft.

William Thomson führte diese letztere Rechnung auch aus, was damals wegen der vielfältig verschiedenen Einheiten nicht ganz einfach war, und zwar an der Daniellschen Kette. In dieser besteht die chemische Reaktion darin, dass sich Kupfersulfat und metallisches Zink in Zinksulfat und metallisches Kupfer umsetzt. Man kann die Wärmeentwicklung dieses Vorganges bestimmen, wenn man einfach Zink in Kupfersulfat einträgt; dann geht die chemische Energie nicht in elektrische, sondern unmittelbar in Wärme über. Joule führte diese Bestimmung aus und die Berechnung ergab eine glänzende Bestätigung der Theorie.

In der Folge hat sich gezeigt, dass diese einfache Theorie unvollständig ist und durch eine etwas verwickeltere ersetzt werden muss, und dass ferner ein Korrektionsglied welches die vollständigere Theorie als nötig nachweist, zufällig beim Daniellschen Element gleich Null ist, so dass die an diesem beobachtete Übereinstimmung bei den meisten anderen Beispielen, die man später untersuchte, ausblieb. Immerhin war es doch ein sehr bedeutender Fortschritt der endgültig die chemische Theorie der Kette feststellte.

Merkwürdigerweise sahen die beiden Männer, denen wir jenen endgültigen Beweis für die chemische Theorie der Kette verdanken, hierdurch die Anschauungen Voltas keineswegs für widerlegt an.

Es wurde geltend gemacht, dass wenn auch zweifellos die Energie des Stromes in der Kette von dem chemischen Vorgange herrührt, doch die Spannungen ganz wohl in der Weise angeordnet sein könnten, wie Volta sie angenommen hatte. Sie brauchten eben nur eine solche Summe zu ergeben, dass jene theoretische Beziehung befriedigt ist. Da man die einzelnen Spannungen nicht kennt, so kann man sie immer so annehmen, dass jene Voraussetzung erfüllt wird. So stark wirkt die Tradition selbst bei den selbständigen Geistern, den führenden Männern!

Das Wesentliche bei diesem Fortschritt war indessen doch die bestimmte und eindeutige Beziehung der elektromotorischen Kraft auf den chemischen Prozess. Es entstand für jede Anordnung, die als Kette wirkt, die Frage, welcher chemische Vorgang hier wirksam ist, wobei sich ergab, dass in Ketten, wo dieser Vorgang unbestimmt oder wechselnd ist, auch keine konstante Spannung beobachtet werden kann. Die Daniellsche Kette verdankt mit anderen Worten ihre Konstanz dem Umstande, dass in ihr ein ganz bestimmter, mit dem Stromdurchgange verbundener Vorgang, nämlich die Ausfällung des Kupfers durch Zink, an den erforderlichen Stellen die erforderlichen Stoffe vorfindet. Man kann beliebig viele konstante Ketten konstruieren, wenn man dafür Sorge trägt, dass diese Bedingung erfüllt ist.

Wie ist aber nun diese Bedingung allgemein auszusprechen? Hier hat wieder die Theorie der freien Ionen, welche so viele chemische Fragen erklärt hatte, die endlichen Aufklärungen gegeben,

deren Entwicklung wir W. Nernst (geb. 1864) verdanken. Wir führen die Betrachtung wiederum an der klassischen Daniellschen Kette durch.

Diese besteht, wie erwähnt, aus einer Kupferplatte, die in Kupfersulfat und einer Zinkplatte, die in Zinksulfat taucht; die beiden Lösungen stehen durch ein poröses Gefäss in leitender Berührung. Ein unmittelbarer chemischer Vorgang kann in dieser Anordnung nicht stattfinden, wohl aber ein mittelbarer. Das Zink ist bestrebt, in Lösung zu gehen. Dies geschieht, indem sich das metallische Zink in Zinkion verwandelt, wozu letzteres der positiven elektrischen Beladung bedarf, durch welche sich die Ionen von den Elementen im gewöhnlichen Zustande unterscheiden. Bringt man das Zink unmittelbar in die Kupfersalzlösung (welche das Kupfer als Ion enthält), so entzieht es dem Kupferion diese erforderliche Ladung, verwandelt sich in Zinkion und das Kupfer wird entladen, d. h. als Metall ausgeschieden. In der offenen Daniellschen Kette kann dies nicht geschehen, weil das Zink mit dem Kupferion nicht in Berührung kommt. Schliesst man aber die Kette, d. h. stellt man eine leitende Verbindung zwischen beiden Metallen her, so kann das Kupferion seine Ladung durch den Leiter hindurch an das Zink abgeben, welches dementsprechend in Lösung geht, während das Kupferion, das seine Ladung abgegeben hat, als metallisches Kupfer ausfällt. Es geht also derselbe Prozess, wie bei unmittelbarer Berührung, hier mittelbar vor sich, und zwar in dem Masse, als Elektrizität durch den verbindenden Leiter fliesst.

So wie man die Leitung unterbricht, wird auch der Vorgang unterbrochen.

Warum entzieht nun aber das Zink dem Kupferion seine Ladung? Dies rührt daher, dass beim Übergang von Zink in Zinkion viel mehr Energie frei wird, als beim Übergang von Kupfer in Kupferion. Man kann sachgemäss die Tendenz der Metalle, in den Ionenzustand überzugehen, mit dem Dampfdrucke der flüchtigen Flüssigkeiten vergleichen. Denken wir uns einen beiderseits geschlossenen luftleeren Zylinder, der einen beweglichen Kolben enthält, und einerseits mit einem Kessel voll Wasser, anderseits mit einem, der Äther enthält, in Verbindung steht. Da der Äther einen viel grösseren Dampfdruck hat, so wird er den Kolben zurücktreiben und der Wasserdampf wird verflüssigt werden. Ebenso hat das Zink einen viel grösseren Ionendruck als das Kupfer; daher wird sich Zinkion auf Kosten von Kupferion bilden; die Stelle des Kolbens spielt hier die Elektrizitätsmenge und dem Druckunterschied entspricht die elektromotorische Kraft.

Dieses einfache und anschauliche Schema erweist sich in der Tat als ausreichend zur Aufklärung der ganzen Mannigfaltigkeit der Ketten von der Art der Daniellschen. Durch passende Erweiterung, indem man nämlich berücksichtigt, dass zufolge des Faradayschen Gesetzes jede Ionenbewegung (nicht nur die Bildung und Rückbildung von Ionen) mit entsprechenden Elektrizitätsbewegungen verbunden ist, deren elektromotorische Kraft man aus den dabei geleisteten Arbeiten (meist osmotischer Beschaffen-

heit berechnen kann, gewinnt man auch noch die Theorien der anderen Ketten, so dass wenigstens grundsätzlich das Voltasche Problem als gelöst angesehen werden darf. Die experimentelle Untersuchung solcher Fälle, die gemäss dieser Theorie berechenbar sind, hat eine solche Fülle von Übereinstimmungen ergeben, dass an der allgemeinen Brauchbarkeit der Theorie nicht gezweifelt werden kann.

Überblicken wir zum Schlusse die ganze Entwicklung der Elektrochemie, so sehen wir, dass nach allen drei Richtungen, der präparativen Elektrolyse, der Lehre von der Stromleitung und der von den elektromotorischen Kräften die reine Chemie aus den Ergebnissen der Schwesterwissenschaft die reichsten Früchte geerntet hat. Wenn auch die ausschliessliche Herrschaft elektrochemischer Anschauungen vorüber ist und sich schwerlich wiederholen wird, so ist doch ein ganz erheblicher Anteil unserer gegenwärtigen allgemeinen Vorstellungen durch die elektrochemischen Tatsachen bestimmt, und zwar bemerkenswerterweise durch solche, die zur Zeit der Alleinherrschaft der elektrochemischen Theorien nicht bekannt waren. Die Lehre von den elektromotorischen Kräften hat endlich zu einer sichereren und allgemeineren Auffassung des Problems der chemischen Affinität geführt, der Frage, welche Arbeiten durch chemische Vorgänge geleistet werden können, und welches die Bedingungen hierzu sind. Die Geschichte dieser letzteren Probleme wird uns in der nächsten Vorlesung beschäftigen.

Sechste Vorlesung.

Affinität.

Nachdem sich die Auffassung der chemischen Vorgänge als der Ergebnisse einer Wechselwirkung der verschiedenen Stoffe durchgesetzt hatte, entstand naturgemäss die Frage, durch welche Umstände diese Wechselwirkung bestimmt wird. Die grosse Mannigfaltigkeit und anscheinende Willkür in dem gegenseitigen Verhalten der Stoffe legte den Vergleich mit menschlichen Willenshandlungen nahe und in Goethes Meisternovelle: die Wahlverwandtschaften ist nicht nur der damals übliche Name für die Ursache der chemischen Verbindungen und Trennungen als Titel benutzt, sondern eine Schilderung ihrer Wirkungsweise als Vorbild für die gegenseitige Beeinflussung der beteiligten Menschen in den Text verwoben. „In diesem Fahrenlassen und Ergreifen, in diesem Fliehen und Suchen glaubt man wirklich eine höhere Bestimmung zu sehen; man traut solchen Wesen eine Art Wollen und Wählen zu und hält das Kunstwort Wahlverwandtschaften für vollkommen gerechtfertigt. . . . Man muss diese tot scheinenden und doch zur Tätigkeit innerlich immer bereiten Wesen wirkend vor seinen Augen

sehen, mit Teilnahme schauen, wie sie einander suchen, sich anziehen, ergreifen, zerstören, verschlingen, aufzehren und sodann aus der innigsten Verbindung wieder in erneuter, neuer, unerwarteter Gestalt hervortreten: dann traut man ihnen erst ein ewiges Leben, ja wohl Sinn und Verstand zu, weil wir unsere Sinne kaum genügend fühlen, sie recht zu beobachten, und unsere Vernunft kaum hinlänglich, sie zu fassen.“

Aus dieser Darstellung ist zunächst ersichtlich, wie weit man sich damals von der Erfassung der einfachen Gesetzmässigkeit entfernt fühlte, die in anderen Gebieten, z. B. dem der Astronomie, erreicht war und die als wissenschaftliches Ideal für alle Naturforschung gilt. Ferner tritt die spezifische Natur dieser Vorgänge, ihre Mannigfaltigkeit je nach der Art der beteiligten Stoffe in sehr anschaulicher Weise in den Vordergrund.

In der Tat nahmen die ersten Versuche, die Bildungs- und Zersetzungsvorgänge der Stoffe gesetzlich zu erfassen, ausschliesslich auf diesen Umstand Rücksicht. Schon E. Stahl, der Schöpfer der Phlogistontheorie, hatte auf die gegenseitigen Verdrängungen der Metalle aus ihren Salzen als eine typische Erscheinung hingewiesen und wir erkennen in der Phlogistontheorie unschwer die Widerspiegelung dieser Erfahrungen auf dem hypothetischen Gebiete der Verbindungen der Stoffe mit dem Phlogiston. Durch französische Forscher sind diese Reaktionsreihen später ausgedehnt und systematisiert worden, allerdings in einer Weise, die den

Widerspruch der Zeitgenossen und ihren Spott über die „Tabellendrechsler" hervorrief. Durch Torbern Bergmann (1735 bis 1784) endlich wurden die Auffassungen und Kenntnisse der Zeit gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts zusammengefasst.

Der grundsätzliche Gedanke aller dieser Versuche war, dass durch die Natur der Bestandteile ihre Fähigkeit zu gegenseitiger Bindung bestimmt ist, derart, dass wo die stärkere „Verwandtschaft" besteht, auch die entsprechende Verbindung gebildet wird, unter Aufgabe der frühren Verhältnisse. Andere Faktoren waren bis dahin nicht als wirksam in Betracht gezogen worden; erst Bergmann fand bei der systematischen Zusammenstellung der vorhandenen experimentellen Tatsachen und bei der Ermittelung neuer, dass es oft einen erheblichen Unterschied ausmacht, ob man die Stoffe in wässeriger Lösung oder in der Schmelzhitze aufeinander wirken lässt. Er unterschied daher die Verwandtschaft auf nassem von der auf trockenem Wege.

Dies war die erste Spur der Erkenntnis, dass ausser der Natur der Stoffe noch andere Faktoren für die Ergebnisse der chemischen Wechselwirkung massgebend sind. Das grosse Verdienst, derartige Faktoren ausfindig gemacht und ihre Wirkung durch anschauliche Versuche nachgewiesen zu haben, gebührt Claude Louis Berthollet (1748 bis 1822), dessen Namen uns in anderem Zusammenhange bereits entgegengetreten ist. Der neue Gedanke, welchen Berthollet in das Problem einführte, war der

der teilweisen Reaktion. Für die älteren Chemiker gab es nur ein Entweder — Oder; alle Vorgänge sollten in einem oder dem anderen Sinne vollständig zu Ende gehen. Dies war eine natürliche Folge des vorwiegend technischen Interesses an den chemischen Vorgängen, denn in dessen Sinne lag es überall, dass solche Vorgänge ausfindig gemacht wurden, welche die gewünschten Präparate in möglichst reiner und einheitlicher Form ergaben. Die fast ausschliessliche Bekanntschaft mit solchen praktisch vollständigen Vorgängen hat die natürliche Wirkung gehabt, dass man auf das gesetzmässige Vorhandensein unvollständiger Vorgänge überhaupt nicht aufmerksam geworden war.

Berthollet wies dem gegenüber darauf hin, dass umgekehrt die *unvollständigen* Vorgänge, bei denen eine Reaktion durch die entgegengesetzte begrenzt wird, welche aus den Produkten wieder die Ausgangsstoffe entstehen lässt, als die allgemeineren aufgefasst werden müssen, und dass die ausschliesslichen Vorgänge diese Beschaffenheit erst durch die Mitwirkung sekundärer Umstände annehmen. Hierbei sprach er das Prinzip der *Massenwirkung* aus, die zu einem chemischen *Gleichgewicht* führt, ebenso wie die gleichzeitige Wirkung mehrerer Kräfte auf einen Punkt eine Resultierende ergibt, an deren Grösse und Richtung jede beteiligte Kraft ihren Anteil nach Massgabe ihrer Beschaffenheit hat.

Berthollet stützte sich bei der Entwicklung dieser allgemeinen Ansichten einerseits auf Experimente,

die er in solchem Sinne angestellt hatte, anderseits auf grundsätzliche Anschauungen, denen er zweifellos die höhere Bedeutung beimass. Er fasste die chemischen Vorgänge als Ergebnisse einer Gravitationswirkung zwischen den Atomen auf und fühlte sich sehr sicher in seiner Hoffnung, dass bald eine chemische Mechanik sich entwickeln würde, die der himmlischen Mechanik vergleichbar wäre. Es ist lehrreich zu wissen, dass T. Bergmann, zu dessen Anschauungen sich Berthollet in scharfem Gegensatze befand, seine eigenen Ansichten gleichfalls auf die Annahme einer Gravitationswirkung zwischen den Atomen begründet hatte. Es ergibt sich hieraus, welche geringe Bedeutung derartige allgemeine Hypothesen für die Beschaffenheit der von ihnen abhängigen Schlüsse haben; in beiden Fällen waren für die Gedankenbildung wirksam die tatsächlichen Kenntnisse der beiden Forscher auf dem Boden der Chemie allein.

In bezug auf den Begriff der Massenwirkung hat Berthollet allerdings einen Vorgänger, der ihm nicht nur zeitlich erheblich voranging, sondern auch das quantitative Gesetz der Massenwirkung mit aller wünschenswerten Klarheit aussprach. Es war dies K. F. Wenzel (1740 bis 1793), dessen Namen wir aus Anlass der ihm fälschlich zugeschriebenen Entdeckungen Richters kennen lernten. Wenzel hat 1777 ein Buch über die Verwandtschaft erscheinen lassen, in welchem er nichts weniger versucht, als eine zahlenmässige Messung der chemischen Kräfte, und zwar, was noch mehr sagen will, auf einem

grundsätzlich ziemlich einwandfreien Wege. Auch ihn führte eine mechanische Analogie: wie ein Körper sich um so schneller bewegt, je grösser die treibende Kraft ist, so wollte er dem Stoffe eine grössere Verwandtschaft zuschreiben, der eine chemische Reaktion schneller durchführt. Als Beispiel hatte er die Wirkung der Säuren auf Metalle ins Auge gefasst. Er ist ganz klar darüber, dass diese Wirkung der Oberfläche proportional ist und gibt daher den zu vergleichenden Metallen die Gestalt von gleich grossen Zylindern, die er auf allen Seiten ausser an einer Grundfläche mit einem unangreifbaren Überzuge versieht; ja er beschreibt sogar, wie man das flüssige Quecksilber nur in einen gleich weiten Hohlzylinder zu giessen braucht, um damit vergleichbare Messungen anstellen zu können. Dann aber entgeht ihm nicht, dass konzentrierte Säuren viel stärker wirken, als verdünnte, und er spricht ausdrücklich aus, dass die Geschwindigkeit ihrer Wirkung der Konzentration proportional zu setzen sei.

Berthollet hat zweifellos diesen Versuch einer messenden Inangriffnahme des Verwandtschaftsproblems nicht gekannt, denn es finden sich bei ihm keinerlei Hindeutungen auf diesen Gedanken oder Anwendungen desselben. Seine Aufmerksamkeit war nicht auf den Verlauf der Vorgänge, sondern auf ihr endliches Ergebnis gerichtet; diese statische Anschauungsweise tritt auch in dem Titel seines Hauptwerkes „Statique chimique" hervor. Doch wusste er aus dem einfachen Grundgedanken, dem

des chemischen Gleichgewichts, eine ganze Anzahl bemerkenswerter Folgerungen zu ziehen.

Vor allen Dingen die, dass für ein jedes chemische Gleichgewicht die dauernde Anwesenheit aller beteiligten Stoffe notwendig ist. Wo sich einer oder der andere aus dem Gebiete des Wettkampfes entfernt, hat er die Folgen alsbald zu tragen, indem sich nunmehr ein neues Gleichgewicht ohne ihn herstellt. Zwei Arten solcher Entfernung kennt Berthollet: falls der Stoff gasförmig, oder falls er fest wird. Insofern wirken Flüchtigkeit und Kohäsion, wie er die Ursachen dieser Zustände bezeichnet, wie chemische Kräfte für das endliche Ergebnis mit.

Alle diese Gedanken sind richtig; sie haben aber erst sehr spät nach sachgemässer Entwicklung ihre Bestätigung gefunden. Berthollet nahm persönlich eine überaus geachtete Stellung ein; sein Hauptwerk wurde mehrfach übersetzt und alle waren einig darüber, dass darin die massgebenden Gedanken der höheren Chemie vorgetragen waren. Und dennoch sehen wir, dass auf diesen vielversprechenden Anfang keine Entwicklung erfolgt ist, ja dass das Interesse an den Problemen der chemischen Verwandtschaft für beinahe ein Jahrhundert so gut wie völlig verschwindet. Wie ist diese merkwürdige Erscheinung zu erklären?

Ein naheliegender Gedanke ist der folgende. Wir haben bei früherer Gelegenheit gesehen, dass Berthollet durch seine Auffassung des chemischen Gleichgewichts dazu geführt worden war, die Exi-

stenz von Verbindungen konstanter Zusammensetzung zu leugnen. Wenn wir das Problem in seiner ganzen Strenge nehmen, so werden wir auch heute sagen, dass er im Grunde recht gehabt hat und dass grundsätzlich die Herstellung eines absolut reinen Stoffes ebenso unausführbar ist, wie die Erreichung irgendeines anderen absoluten Zieles, etwa die Herstellung eines absolut leeren Raumes. Aber dem steht entgegen, dass wir, experimentell gesprochen, eine sehr grosse Anzahl von Stoffen herstellen können, in denen wir die Anwesenheit fremder Stoffe nicht mehr nachweisen können, die also praktisch rein sind. Berthollet hat sich nur über die Grenze getäuscht, bis zu welcher die Trennungen praktisch ausführbar sind, und ist deshalb von Proust widerlegt worden. Dass trotz der experimentellen Widerlegung noch ein Kern Wahrheit in diesen Ansichten sein könnte, konnte aus den übrigen Kenntnissen jener Zeit keineswegs entnommen werden.

Dies war sicher ein nicht unwichtiger Grund für die Unwirksamkeit von Berthollets Werk; dass er aber nicht durchschlagend gewesen ist, ergibt sich daraus, dass Berthollets Ansehen auch nach Beendigung seines Streites mit Proust nicht merklich vermindert erscheint. Sein Werk gehörte aber dauernd zu denen, die jeder lobt und niemand liest. Auch wenn man sich heute in dem Lichte der inzwischen entwickelten Wissenschaft in Berthollets Werk zu vertiefen sucht, wird man es bald enttäuscht auf die Seite legen. Es enthält zu wenig

Bestimmtes, experimentell Fassbares, als dass es in einer Wissenschaft, in welcher tagtäglich neue Tatsachen Staunen erregten und Aufmerksamkeit erforderten, von tiefgehendem Einflusse hätte werden können.

Entscheidend aber für den Gang der Entwicklung in der Chemie waren die anderen Entdeckungen, die um jene Zeit, am Anfange des neunzehnten Jahrhunderts gemacht wurden. Wir haben die wichtigsten von ihnen bereits kennen gelernt. Zunächst die stöchiometrischen Gesetze in dem anschaulichen Gewande der Atomtheorie, die sich überall bestätigten, wo man sie anzuwenden versuchte; dann die erstaunlichen Entdeckungen der Elektrochemie und zuletzt die alles bald an sich reissende Entwicklung der organischen Chemie, welche nicht nur der Wissenschaft ganz neue Arbeitsgebiete öffnete, sondern auch bald die Grundlage einer riesigen technischen Anwendung werden sollte. Alle diese Dinge gaben und verlangten unmittelbare Arbeit und, was das entscheidende war, sie konnten, wenigstens für das erste Bedürfnis erledigt werden, ohne dass man jene alten Probleme löste.

Denn es war nach wie vor präparative Chemie, die hier in den neuen Gebieten getrieben wurde. Immer noch war die Frage nach den Reaktionsbedingungen ausreichend erledigt, wenn es gelungen war, ein vorteilhaftes Darstellungsverfahren ausfindig zu machen und niemand hatte ein Interesse daran, sich in die schlechten Methoden zu vertiefen, bei denen verschiedene Produkte nebeneinander ent-

stehen. Kostete es doch ohnedies oft genug den ganzen Scharfsinn des Forschers, aus dem unmittelbar erhaltenen Reaktionsgemenge das erhoffte Produkt herauszupräparieren. So sehen wir, dass die Entwicklung des Verwandtschaftsproblems spät erfolgt und einen ganz anderen Ausgangspunkt hat: der Faden spinnt sich nicht bei der „reinen" Chemie an, sondern an einer ganz anderen Stelle, derselben Stelle, von welcher aus auch der Physik ein neues Leben zuwuchs.

Es ist die Entdeckung der *Energiegesetze*, welche dies neue Leben in die Chemie brachte. Allerdings geschah es viel langsamer als in der Physik, denn es waren zu Anfang wesentlich Physiker, welche den neuen Gedanken entwickelten und förderten, wenn er auch jedesmal aus chemischen Problemen erwachsen war. Denn in der Tat, sowohl *Mayer* und *Helmholtz*, deren Gedanken durch die Frage nach der Wärmeentwicklung im Tierkörper angeregt waren, wie *Joule*, der seine Entdeckung im Verfolge seiner Bemühungen gemacht hatte, die chemische Energie *Voltascher* Ketten zu Arbeitszwecken zu verwenden, waren von den Umwandlungen *chemischer* Energie in andere Formen ausgegangen. Ja, es besteht sogar der merkwürdige Umstand, dass im Gebiete der Chemie das besondere Gesetz, das sich aus der Anwendung des allgemeinen Energiegesetzes auf die Umwandlung chemischer Energie in Wärme ergibt, früher entdeckt worden ist als jenes allgemeine Gesetz selbst.

Tatsächlich sprach bereits im Jahre 1840 G. H. Hess (1802 bis 1856) in Petersburg das Gesetz der konstanten Wärmesummen aus, demzufolge die gesamte Wärmeentwicklung für einen jeden bestimmten chemischen Vorgang eindeutig durch den Anfangs- und Endpunkt des Vorganges bestimmt ist, und nicht von den etwaigen Zwischenstufen abhängt. Hess war zu seinem Gesetze auf experimentellem Wege gelangt, doch hatte er es alsbald in seiner ganzen theoretischen Wichtigkeit begriffen und insbesondere gezeigt, wie man es benutzen kann, um indirekt Reaktionswärmen zu berechnen, die dem unmittelbaren Versuch unzugänglich sind. Die bewusste Anwendung des inzwischen entdeckten und in seiner allgemeinen Bedeutung klargestellten Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf chemische Vorgänge ist dann in den fünfziger Jahren durch Julius Thomsen (geb. 1826) in Kopenhagen durchgeführt worden.

Da die Wärmeentwicklung bei einem chemischen Vorgange diesem Gesetz gemäss den Energieunterschied ausdrückt, welcher zwischen den Ausgangsstoffen und den Produkten der Reaktionen besteht, so schien das alte Problem der chemischen Verwandtschaft auf diesem Wege thermochemischer Messungen unmittelbar lösbar zu sein. Denn der Vorgang, bei dem mehr Energie frei wird, wird offenbar den Vorzug vor jedem anderen, möglichen Vorgange haben, der zu einer geringeren Energieentwicklung führt. Und da die Energieunterschiede unmittelbar durch die entwickelten Wärmemengen gemessen

werden, so hiess die Folgerung einfach: von den möglichen Vorgängen wird der stattfinden, der die meiste Wärme entwickelt.

So wurde denn auch das Prinzip von J. Thomsen aufgestellt, und nachdem dieser sich bereits davon überzeugt hatte, dass es sicher nicht ohne Ausnahme gültig ist, wurde es von neuem von M. Berthelot proklamiert und mit einem grossen Aufwande von Scharfsinn und, wo dieser nicht ausreichte, von Beredsamkeit gegen die Einwendungen verteidigt, welche nicht ausblieben. Denn man muss sich darüber alsbald klar sein, dass dieses Prinzip nichts weniger bedeutet, als eine Wiederbelebung der alten Stahl-Bergmannschen Affinitätslehre von dem unbedingten Übergewicht des stärksten Stoffes. Der durch Berthollet bedingte Fortschritt, die Erkenntnis, dass ausser der Natur der Stoffe auch seine relative Menge oder genauer seine Konzentration einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der chemischen Wechselwirkung hat, wurde vergessen. Dies geschah um so widerstandloser, als auch die chemischen Tatsachen, welche im Sinne der Auffassung Berthollets sprachen, wenig bekannt und noch weniger beachtet waren. Allerdings hatte bereits der erste Versuch Thomsens, thermochemische Methoden auf das Problem der Salzbildung und der Konkurrenz mehrerer Säuren um eine Base anzuwenden, eine Bestätigung von Berthollets Auffassung des chemischen Gleichgewichts gegeben, doch lag diese Anschauung dem gesamten Denken der Zeit zu fern, als dass sie damals Aufmerksam-

keit erregt und einen allgemeineren Einfluss geübt hätte.

So begann ein langer und hartnäckiger Kampf der schon anscheinend längst gestorbenen Bergmannschen Lehre in ihrer neuen Gestalt gegen die Tatsachen einerseits und gegen die gereiftere Erkenntnis der massgebenden Gesetze anderseits. Es handelt sich nämlich um einen ganz ähnlichen Missgriff, wie er bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Kette aus der gesamten Wärmetönung begangen worden war (S. 202), und hier wie dort wurde der Irrtum durch die Erkenntnis beseitigt, dass nicht der Unterschied der Gesamtenergie, sondern der der verfügbaren oder freien Energie die Erscheinungen regelt. In manchen Fällen ist die freie Energie von der gesamten nicht sehr verschieden; dann gibt die unmittelbare Betrachtung der Wärmeentwicklung Resultate, die sich von der Wahrheit nicht weit entfernen. Solche Fälle hatten eben auch den Glauben an die Richtigkeit des allgemeinen Satzes erweckt und trotz der sich mehrenden Widersprüche aufrecht erhalten. Aber für den mehr und mehr hervortretenden Einfluss der Massenwirkung hatte jene Theorie keinen Ausdruck und keine Erklärung, und diese Fälle bewirkten denn auch schliesslich das Verlassen derselben.

Dieser Vorgang vollzog sich von zwei Seiten. Einerseits erwies sich das früher für unlösbar gehaltene Problem, in einem homogenen Gebilde den chemischen Zustand messend zu bestimmen, ohne

den vorhandenen Gleichgewichtszustand zu stören als zugänglich, nachdem man gelernt hatte, die Hilfsmittel der Physik statt der der Gewichtsanalyse darauf anzuwenden. In dem Masse, wie die Anwendung solcher physikalisch-chemischer Methoden sich mehrte und vermannigfaltigte, trat auch immer deutlicher zutage, dass eben in homogenen Gebilden der von Berthollet angenommene Gleichgewichtszustand, bei welchem jeder vorhandene Stoff seine Verwandtschaften befriedigt, nur entsprechend seiner Menge in verschiedenem Masse, durchaus die Regel ist, und dass die anscheinend ausschliesslichen Reaktionen in der Mehrzahl der Fälle ihre Ursache darin hatten, dass sich die betreffenden Stoffe als Gase oder Niederschläge aus dem Reaktionsgebiete entfernen. So kamen Berthollets tiefe Gedanken wieder langsam zu Ehren, insbesondere als Guldberg und Waage in Christiania sie 1867 zum ersten Male in eine so zulängliche mathematische Form gebracht hatten, so dass eine messende Bestätigung der theoretischen Voraussicht der Chemikerwelt vorgelegt werden konnte. Kants berühmter Vorwurf, dass die Chemie deshalb keine Wissenschaft sei, weil sie nicht der mathematischen Behandlung zugänglich war, wurde hierdurch zum ersten Male im eigentlichen Sinne erledigt.

Die fundamentale Arbeit von Cato M. Guldberg (1836 bis 1902) und Peter Waage (1833 bis 1900) erregte nur geringe Aufmerksamkeit. Im Jahresberichte der Chemie ist sie nicht referiert und als zwölf Jahre später die Entdecker auf die gleiche An-

gelegenheit in einer neuen Veröffentlichung zurückkamen, konnten sie nur weniger als ein Dutzend inzwischen erschienener Arbeiten namhaft machen, aus denen sich Beobachtungsmaterial für die weitere Prüfung ihres Ansatzes entnehmen liess. Erst durch eine 1869 veröffentlichte Arbeit von Julius Thomsen wurde der Fortschritt etwas bekannter. Thomsen hatte entsprechend den Ansätzen seiner Jugendarbeit die Wärmeerscheinungen bei der Salzbildung dazu verwendet, um über den Zustand in homogener Lösung Aufschluss zu erhalten, und hattte dabei gefunden, dass seine Resultate durch Guldberg und Waages Theorie sich völlig ausreichend darstellen liessen. Es muss betont werden, dass hierbei die Wärmetönungen nur als Kennzeichen für den jeweiligen Zustand verwertet wurden, und dass von dem oben kritisierten Satze, dass die mit grösster Wärmetönung verbundene Reaktion notwendig stattfinden müsse, gar kein Gebrauch gemacht worden war. Somit sind die Ergebnisse von der Richtigkeit oder Unrichtigkeit jenes Satzes ganz unabhängig und haben sich auch in der Folge bei unabhängiger Kontrolle als ganz zutreffend bewährt. Umgekehrt enthalten diese Arbeiten experimentelle Widerlegungen jenes falschen Prinzipes, denn sie beweisen, dass die Schwefelsäure eine schwächere Säure ist als Salz- und Salpetersäure, obgleich sie bei der Salzbildung bedeutend mehr Wärme entwickelt als diese. An die Arbeiten Thomsens schlossen sich später ähnliche, die mit anderen Hilfsmitteln zu dem gleichen Ergebnisse führten und die Richtigkeit des

Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetzes von mehreren Seiten bestätigten.

Neben dieser experimentellen Entwicklung des Problems lässt sich eine theoretische verfolgen, deren Beginn ganz ausserhalb der Chemie liegt. Es ist bereits berichtet worden, dass der erste Versuch, die neu entdeckten Gesetze der Energie auf die Lösung des Affinitätsproblems anzuwenden, gescheitert war, weil er auf der falschen Voraussetzung beruhte, dass ausser chemischer Energie und Wärme gar keine andere Energieart bei den chemischen Vorgängen beteiligt sei. Wie die verwickelteren Probleme der Energieumwandlung zu behandeln seien, hatten Clausius und William Thomson am Beginn der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts gezeigt, indem sie sich auf einen Gedankengang stützten, der schon lange vor Mayers Entdeckung, nämlich 1824 durch einen jung gestorbenen Artillerieoffizier, Sadi Carnot (1796 bis 1832) veröffentlicht worden war. Carnot hatte sich die Frage gestellt, von welchen Gesetzen die Gewinnung mechanischer Arbeit aus Wärme durch die damals gerade aufblühende Dampfmaschine abhängig ist, und war zu der folgenden Überlegung gekommen. Eine Wärmemaschine kann nur dann in Betrieb gesetzt werden, wenn ein Temperaturunterschied vorliegt. Alle Wärme von gleicher Temperatur ist völlig wertlos für den Zweck, denn mit dem Mangel des Temperaturunterschiedes fehlt jede Ursache für die Wärme, sich von einem Orte zum anderen zu begeben. Wenn somit eine Wärmemaschine arbeitet, so wird dabei eine

gewisse Wärmemenge von einer höheren Temperatur auf eine niedere fallen, ähnlich wie eine Wassermasse, um z. B. in einer Mühle Arbeit zu leisten, von einer höheren Stelle auf eine niedere fallen muss. Anderseits leistet Wärme, welche einfach durch Leitung auf niedere Temperatur geht, keine Arbeit; eine Wärmemaschine muss also derart beschaffen sein, dass in ihr die Temperaturerniedrigung nur durch Arbeit erfolgt und wenn sie vollkommen sein soll, so darf gar keine Wärme durch Leitung auf niedrigere Temperatur gelangen, d. h. alle Temperaturänderungen müssen ohne Wärmeleitung und alle Wärmeübergänge müssen bei gleicher Temperatur erfolgen. Hierdurch gewinnt eine vollkommene Wärmemaschine das weitere Kennzeichen, dass sich ihr Betrieb umkehren lässt, da Wärmeübergänge zwischen gleichtemperierten Stellen in beiderlei Sinn unter gleichen Bedingungen erfolgen. Betreibt man eine Wärmemaschine im umgekehrten Sinne, so wird in ihr Arbeit verbraucht, um Wärme von niederer Temperatur auf höhere zu bringen und eine vollkommene Wärmemaschine würde gerade die Arbeit, die durch einen bestimmten Wärmefall von ihr geleistet ist, wieder verbrauchen, um die gleiche Wärmemenge auf die frühere höhere Temperatur zurückzubringen.

Wird dies zugegeben, so kann man beweisen, dass die Leistung einer vollkommenen Wärmemaschine nur vom Temperaturunterschiede, über den sie arbeitet, abhängt, und in keiner Weise von ihrer sonstigen Beschaffenheit. Denn gäbe es zwei

vollkommene Maschinen A und B, von denen etwa A zwischen den gleichen Temperaturen aus derselben Wärmemenge mehr Arbeit entstehen lässt als B, so brauchte man nur B vorwärts, A aber mittelst der aus B erhaltenen Arbeit rückwärts gehen zu lassen, damit A beständig mehr Wärme auf die höhere Temperatur bringt, als B für die erforderliche Arbeit verbraucht. Man könnte mit anderen Worten beliebig grosse Wärmemengen von niederer auf höhere Temperatur bringen und mit diesen beliebig viel Arbeit erzeugen, d. h. man hätte ein Perpetuum mobile konstruiert. Da ein solches sich aber nicht konstruieren lässt, so ist die Annahme falsch. Auf gleiche Weise beweist man, dass auch B nicht vorteilhafter als A arbeiten kann. So bleibt nur übrig, dass beide Maschinen ein gleiches Verhältnis zwischen Wärmefall und Arbeit aufweisen, was zu beweisen war.

Wie man sieht, ist bei dieser Überlegung überhaupt kein Gebrauch von dem Gesetze von der Erhaltung der Energie gemacht, denn es ist ganz unbestimmt gelassen worden, auf welche Weise die Arbeit aus der Wärme entsteht. Carnot dachte anfangs, dass der blosse Temperaturfall der Wärme hierzu ausreichend sei, ebenso wie der Fall des Wassers, ohne dass eine Verminderung der Wärme- bezw. Wassermenge eintritt. Später scheint er, wie sich aus hinterlassenen Aufzeichnungen entnehmen lässt, sich der richtigen Auffassung, dass hierbei ein Teil der Wärme verbraucht wird, genähert zu haben, doch sind jene Aufzeichnungen

erst ans Tageslicht gekommen, als die ganze Angelegenheit bereits durch die späteren Forscher aufgeklärt war. Wesentlich aber ist, dass die Schlussweise Carnots in der Tat ohne die Kenntnis des Gesetzes von der Erhaltung der Energie oder des ersten Hauptsatzes ausführbar ist. Das Perpetuum mobile, welches durch Carnots Überlegung ausgeschlossen wird, ist daher ein anderes als das, welches durch Erschaffung von Energie betrieben werden könnte, denn es ist ja von der Geltung des ersten Hauptsatzes ganz unabhängig. Ein Carnotsches Perpetuum mobile würde sich z. B. ergeben, wenn man die Wärme einer gleichtemperierten Wassermasse veranlassen könnte, sich teilweise in andere Energie, z. B. in elektrische zu verwandeln. Dies ist erfahrungsmässig ebensowenig möglich, wie die Erschaffung von Energie. Es liegt hier also ein anderes, vom ersten Hauptsatze unabhängiges Gesetz vor, welches der zweite Hauptsatz heisst, und welches im Anschluss an die eben durchgeführten Betrachtungen in verallgemeinerter Gestalt so ausgesprochen werden kann: ruhende Energie setzt sich nicht freiwillig in Bewegung. Oder wenn man das eben beschriebene Carnotsche Perpetuum mobile ein solches zweiter Art nennt: ein Perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich.

Carnots grosser Gedanke blieb zunächst ebenso ohne Wirkung, wie viele andere Gedanken, die ihrer Zeit zu weit voraus waren. Das kleine Büchlein, in dem er veröffentlicht worden war, geriet ganz in Vergessenheit. Dies änderte sich auch nicht, als

zehn Jahre später ein Ingenieur namens Clapeyron den Gedanken aufnahm und ihm eine elegante analytische Darstellung gab, und ebensowenig, als wieder etwa zehn Jahre später Poggendorff jene Abhandlung von Clapeyron, die französisch erschienen war, in seinen weitverbreiteten Annalen mit einem besonderen Hinweis auf ihre Bedeutung nochmals deutsch abdruckte. Erst R. Clausius und W. Thomson waren (1850) fähig, die Tragweite des Gedankens zu beurteilen, und insbesondere der erste wies nach, dass er wie oben dargestellt, unabhängig vom ersten Hauptsatze ist und daher trotz der unrichtigen Annahme von Carnot, dass keine Wärme in den Wärmemaschinen verbraucht wird, zu richtigen Resultaten führt, wenn man ihn in angemessener Weise mit dem ersten Hauptsatze verbindet. Ebenso war W. Thomson imstande, ihn zu wichtigen Schlüssen zu benutzen, ohne sich damals über die Frage zu entscheiden, ob der erste Hauptsatz gültig ist oder nicht.

Hierdurch kam es, dass während der erste Hauptsatz leichtverständlich ist und gegenwärtig einen Bestandteil des elementaren Unterrichts bildet, der zweite Haupttsatz einen Charakter von Schwerverständlichkeit, ja fast eine geheimnisvolle Beschaffenheit erhielt. Seine Anwendungen waren durch die beiden genannten grossen mathematischen Physiker an gewisse mathematische Operationen geknüpft, deren Richtigkeit man einsehen und deren Erfolge man bewundern konnte, ohne dass man aber begriff, warum gerade diese zweimaligen Differentiationen

erforderlich sein sollten, um unter Verschwinden der zweiten Differentiale die endlichen einfachen Beziehungen zu ergeben. Anderseits beweist gerade die Entdeckung des zweiten Hauptsatzes zwanzig Jahre vor dem ersten, dass in ihm eine ähnliche, allgemeine Beziehung steckt, wie in dem Erhaltungsgesetze. Erst in neuerer Zeit hat sich herausgestellt, dass erstens der zweite Hauptsatz nicht nur, wie ihn Clausius und Thomson noch allein verwendet hatten, auf die Wärmelehre beschränkt ist, sondern sich bei allen Arten Energie betätigt, und zweitens, dass er die allgemeine Bedingung oder Definition dafür darstellt, dass überhaupt etwas geschieht. Der erste Hauptsatz besagt ja nur: wenn etwas geschieht, so stehen die verschwindenden und die erscheinenden Energiemengen im Äquivalenzverhältnisse, er gibt aber keine Auskunft darüber, ob und wann etwas geschieht, sondern setzt das Stattfinden eines Geschehens voraus. Hier tritt nun der zweite Hauptsatz ein und stellt die Voraussetzung fest, unter welcher etwas geschieht, und zwar auf Grund ganz ähnlicher Überlegungen, wie sie Carnot für die Wärme angestellt hat. Ebenso wie ein Temperaturunterschied bestimmt, ob seitens der Wärme etwas geschieht, so bestimmt ein elektrischer Spannungsunterschied, ob seitens der elektrischen Energie etwas geschieht, und ein Druckunterschied bestimmt einen entsprechenden mechanischen Vorgang. Für jede Energie lässt sich, wie die eingehende Untersuchung lehrt, solch ein Wert bestimmen, welcher für sie die gleiche Bedeutung hat, wie die

Temperatur für die Wärme und für jede Energieart gelten demgemäss die Betrachtungen Carnots. So gibt es insbesondere auch für die chemische Energie ein solches „chemisches Potential", und dieses ist der exakte Ausdruck für das, was man unter dem Namen der chemischen Verwandtschaft mehr gesucht als gekannt hat. Dieses chemische Potential steht unter Vermittlung der Verbindungsgewichte mit der Grösse, die vorher als freie Energie bezeichnet worden ist, in nächster Beziehung und damit chemisch etwas geschieht, muss ein Unterschied des chemischen Potentials vorhanden sein.

Zunächst war die Chemie allerdings sehr weit davon entfernt, an den Fortschritten teilzunehmen, welche die Physik durch die Entdeckung und Anwendung der Energiegesetze erfuhr. Es war, entsprechend der Entstehungsgeschichte dieser Probleme, in erster Linie die Theorie der Dampfmaschine und der anderen Wärmemaschinen, welche ausgebildet wurde. Clausius wies zwar gelegentlich darauf hin, dass die von ihm ausgebildeten Begriffe und die mit ihrer Hilfe gefundenen Gesetze auch in der Chemie Anwendung finden konnten, doch hat er selbst den Weg hierzu nicht gewiesen. Dies geschah zuerst durch August Horstmann (geb. 1842) im Jahre 1870, und zwar in einer grundsätzlich vollkommen ausreichenden Weise. Horstmann wendete die Formeln von Clausius, insbesondere sein Prinzip der maximalen Entropie auf den Fall chemischer Vorgänge in Gasen an, wo die von diesem eingeführten allgemeinen Funktionen eine rechne-

rische Auswertung ermöglichen und fand auf diesem Wege unter anderem dasselbe Massenwirkungsgesetz, welches Guldberg und Waage auf experimentellem Wege entdeckt hatten. Allerdings galt Horstmanns Ableitung zunächst nur für Gase; er hat aber ausdrücklich ausgesprochen, dass nach den vorhandenen Tatsachen gelöste Stoffe eine übereinstimmende Gestalt der massgebenden Funktion aufweisen, so dass die für Gase gefundenen Gesetze auf sie übertragen werden können. Es ist dies eine Bemerkung, die bei weiterer Verfolgung auf die durch van 't Hoff eingeführten Gedanken leitet.

Unabhängig von Horstmann wurden ähnliche Gedanken etwas später von französischen Forschern entwickelt, wenn auch in engerem Umfange. Bei weitem die umfassendste und tiefgehendste Arbeit wurde aber durch einen amerikanischen Forscher geleistet, Willard Gibbs (1839 bis 1904), welcher gleichfalls auf Clausius fussend der ganzen weiteren Entwicklung der chemischen Energetik eine dauernde Form gegeben hat.

Willard Gibbs hatte seine ausgedehnten Forschungen in einer fast unbekannten und sehr wenig verbreiteten Zeitschrift, den Transactions der Connecticut Academy, veröffentlicht. Da er ausserdem ganz und gar dem klassischen Typus des Gelehrten angehört, dem die Genauigkeit und Strenge seiner Darlegungen über alles geht, und dem meist das Mitteilungsbedürfnis und damit die Fähigkeit und Neigung zu anregender Darstellung abgeht, so hat er auch keine unmittelbare Schule gegründet,

wodurch seinen Forschungen eine weitere Möglichkeit der Verbreitung entzogen wurde. So kann es nicht wundernehmen, dass auch diese genialen Arbeiten zunächst ganz unbekannt blieben, und dass erst durch einzelne andere Forscher, welche mehr oder weniger zufällig der hier verborgenen Schätze gewahr wurden und sie den Mitarbeitern zugänglich zu machen suchten, verhältnismässig spät Kunde und Anwendung von ihnen ans Licht kam.

Der gesamte Inhalt von Gibbs' Entdeckungen lässt sich in allgemeinverständlicher Gestalt noch nicht darstellen, weil er noch nicht Gemeingut des wissenschaftlichen Denkens geworden ist. Er ist ausserdem so reich und mannigfaltig, dass auch die Fachmänner ihn noch bei weitem nicht erschöpft haben, so reiche und mannigfaltige Anwendung bereits von ihnen gemacht worden ist. Es muss daher genügen, in ganz allgemeiner Weise den Charakter des von Gibbs bewirkten wissenschaftlichen Fortschrittes zu kennzeichnen.

Von allen Gebieten der theoretischen Physik ist das der Thermodynamik, oder, da dieser Name zu eng ist, der Energetik, bei weitem das sicherste und geordnetste. Auf Grund der beiden Hauptsätze der Energetik, die wir vorher kennen gelernt haben, und unter Benutzung anderer allgemeiner Gesetze, wie des Gasgesetzes, des Faradayschen Gesetzes usw. kann man zwischen den verschiedenartigsten Eigenschaften physikalischer Gebilde bestimmte, zahlenmässige Beziehungen aufstellen. Von diesen waren viele experimentell noch unbekannt, als sie

auf theoretischem Wege gefunden wurden; die auf Grund der Theorie angestellten Versuche haben dann jedesmal nicht nur eine allgemeine, sondern auch eine zahlenmässige Bestätigung dieser Gesetze gegeben. Um nur ein Beispiel anzuführen, sei der Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt erwähnt. Bunsen hatte gefunden, dass gewisse Stoffe, wie Wachs, Wallrat usw., die er untersucht hatte, ihren Schmelzpunkt durch starken Druck erhöhen. Kurze Zeit darauf wurde die Theorie auf die Frage angewendet; sie ergab eine Beziehung zwischen dem Einflusse des Druckes auf den Schmelzpunkt, der Schmelzwärme und der Volumenänderung beim Schmelzen, die zu dem unerwarteten Ergebnis führte, dass beim Wasser sich die Sache umgekehrt verhalten müsse, als Bunsen sie bei seinen Stoffen gefunden hatte: die Schmelztemperatur des Wassers sollte durch Druck fallen statt zu steigen. Der Versuch ergab nicht nur eine Bestätigung der Theorie dem Sinne nach, sondern auch die vorausberechnete (sehr geringe) Schmelzpunktserniedrigung wurde so genau gefunden, als die Versuchsfehler dies erwarten liessen.

Somit gestattet die Anwendung der beiden Hauptsätze, die experimentelle Naturgeschichte solcher Gebilde, deren Energieverhältnisse man kennt, zu einem Anwendungsgebiete der Kombinatorik zu machen. Die von Clausius, Thomson und Gibbs angeführten Methoden brauchen nur erschöpfend auf alle denkbaren Kombinationen der beteiligten Energien angewendet zu werden, um alle

zwischen ihnen möglichen gesetzlichen Beziehungen zu ergeben. Das höchste Ideal, welches sich ein Leibniz für die Wissenschaft ersinnen konnte, findet sich auf dem von der Energetik beherrschten Gebiete verwirklicht.

Die Bedeutung von Gibbs' Arbeiten liegt nun gerade darin, dass er für die Lehre vom chemischen Gleichgewicht diesen Zustand geschaffen hat. In der Physik ist es seit langem anerkannt, dass die Thermodynamik nicht nur eines der fruchtbarsten Gebiete ist, sondern auch das exakteste. Es steht in dieser Beziehung der theoretischen Mechanik nicht nach, der es anderseits vermöge seines viel engeren Anschlusses an die Erfahrung weit überlegen ist. Gibbs hat den Zugang zu dem entsprechenden Gebiete der Chemie durch seine Arbeiten eröffnet und seitdem die Chemiker gelernt haben, sich seiner Methoden und Entdeckungen zu bedienen, ist eine reiche Ernte von wissenschaftlichen Ergebnissen gewonnen worden. Das Feld ist dabei, entsprechend der viel grösseren Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen den thermodynamischen gegenüber, so wenig erschöpft, dass vielmehr fast täglich neue Früchte eingebracht werden und es überall an Händen fehlt, um die in erreichbarer Nähe hängenden zu pflücken.

Um die Beschaffenheit des durch Gibbs bewirkten Fortschrittes zu kennzeichnen, will ich eines der vielen von ihm entdeckten Gesetze, das Phasengesetz, etwas eingehender darstellen. Es ist dasjenige, dessen Bedeutung am frühesten erkannt wor-

den ist, und das deshalb, insbesondere durch die Bemühungen von Bakhuis Roozeboom (1854 bis 1906) die mannigfaltigste Anwendung gefunden hat. An diesem Beispiele wird gleichzeitig der umfassende Charakter der Beziehungen ersichtlich, welche Gibbs aufzudecken wusste.

Betrachtet man einen homogenen Körper, gleichgültig ob fest, flüssig oder gasförmig, in bezug auf seine möglichen Änderungen durch Wärme und mechanische Beeinflussung (wobei wir uns auf einen gleichförmigen Druck beschränken wollen), so finden wir, dass sein Zustand eindeutig und unveränderlich bestimmt ist, wenn man seine Temperatur und seinen Druck kennt. Dies wird unmittelbar deutlich bei einem Gase, für welches die Gleichung $pv = RT$ gilt; hier können von den drei Veränderlichen zwei beliebig angenommen werden; die dritte ist dann zahlenmässig festgelegt. Gleichzeitig erkennt man, dass es nicht gerade Temperatur und Druck sein müssen, die man wählt; es können vielmehr beliebige zwei von den drei Veränderlichen sein, es müssen aber zwei, nicht mehr und nicht weniger sein. Ganz ebenso verhalten sich Flüssigkeiten und feste Körper: ihr Volumen ist bestimmt, wenn Druck und Temperatur gegeben sind, und zwei Veränderliche sind im allgemeinen für sie frei, die dritte nicht mehr.

Man sagt daher, dass ein jeder homogene Körper zwei Freiheitsgrade oder kurz zwei Freiheiten hat.

Nun kann man über diese Freiheiten noch anders

verfügen, als durch die Bestimmung von Druck, Temperatur oder Volumen, u. a. dadurch, dass man eine Flüssigkeit neben ihrem Dampf, einen festen Körper neben seiner Schmelze usw. zu haben verlangt. Man nennt nach Gibbs diese verschiedenen Teile des Systems, wo dieses andere Eigenschaften, insbesondere eine andere Dichte aufweist, Phasen. Ein Gebilde aus Wasser und Dampf besteht daher aus zwei Phasen, der flüssigen und der gasförmigen. Man kann also allgemein die Forderung aufstellen, dass zwei Phasen nebeneinander bestehen sollen.

Nun ist es offenbar nicht möglich, zwei Phasen nebeneinander im Gleichgewicht zu haben (und auf Gleichgewichte bezieht sich ausdrücklich unsere ganze Untersuchung), wenn nicht ihre Temperaturen und ihre Drucke gleich sind.

Solch eine Forderung ist, wie Gibbs beweist, immer gleichwertig mit der Verfügung über eine Freiheit. Mit der Anzahl der Phasen, die nebeneinander bestehen sollen, nimmt somit die Anzahl der Freiheiten ab, die für das Gebilde übrigbleiben. Bei einem einheitlichen Stoffe, bei dem sich eine jede Phase vollständig in die andere verwandeln lässt, wird somit nur eine Freiheit bestehen, wenn zwei Phasen nebeneinander vorhanden sind, und gar keine, bei drei Phasen.

Anderseits liegt eine weitere Reihe von Freiheiten vor, wenn die Stoffe zusammengesetzt sind. Jeder neue unabhängige Bestandteil bedingt eine Freiheit mehr. Fasst man alle diese Umstände zusammen, und nennt F die Anzahl der Freiheiten,

P die der Phasen und B die der Bestandteile, so gilt die Gleichung

$$P + F = B + 2;$$

die Summe der Phasen und Freiheiten ist gleich der Anzahl der Bestandteile plus zwei.

Man sieht es dieser schlichten Gleichung nicht an, welchen unabsehbaren Inhalt sie besitzt. Wir prüfen zunächst, ob sie dem einfachen Fall genügt, von dem wir ausgingen. Haben wir einen Bestandteil in einer Phase, so ist $P = 1$ und $B = 1$; somit ist $F = 2$: die Anzahl der Freiheiten ist zwei, ganz wie wir gesehen haben. Liegt ein Bestandteil in zwei Phasen vor, so folgt $F = 1$, es besteht nur eine Freiheit. Haben wir beispielsweise Flüssigkeit neben Dampf, so kann man nur eine Grösse frei bestimmen, z. B. die Temperatur; dann ist der Druck nicht mehr wahlfrei. In der Tat hat eine reine Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Dampfdruck und bei keinem anderen Druck kann Dampf neben ihr bestehen. Denn wenn der Druck grösser gemacht wird, so verschwindet der Dampf und wird zu Flüssigkeit komprimiert; macht man ihn kleiner, so verschwindet die Flüssigkeit und geht in Dampf über.

Um weiter die Anwendung des Phasengesetzes zu zeigen, können wir nach dem Verhalten einer Lösung neben einem festen Körper, z. B. einem Salze fragen. Wir haben zwei Bestandteile und zwei Phasen, nämlich Lösung und festes Salz; ist $F = 2$, es gibt zwei Freiheiten. Wir können beispielsweise

eine bestimmte Temperatur wählen, alsdann wissen wir aber, dass sich die Lösung mit dem festen Körper sättigt, d. h. dass sich ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen beiden in der Flüssigkeit herstellt und es sieht so aus, als wäre keine zweite Freiheit mehr vorhanden, welche das Phasengesetz gewährt. Indessen hat die Forschung gezeigt, dass noch die Konzentration der gesättigten Lösung verändert werden kann, wenn man den Druck verändert. Dann verschiebt sich auch die Sättigung. Allerdings ist diese Veränderlichkeit nur sehr gering, aber sie ist vorhanden, und das Phasengesetz hat in derartigen Fällen bereits mehrfach die experimentelle Forschung auf die Existenz solcher Veränderlichkeiten geführt, die wegen ihrer Kleinheit der bisherigen Beobachtung entgangen waren.

In solcher Weise, die um so mannigfaltiger wird, je zahlreicher die Bestandteile sind, kennzeichnet das Phasengesetz die formalen Eigenschaften aller möglichen chemischen Gebilde, insofern diese im Gleichgewicht sind. Es dient daher als Einteilungsprinzip für die wissenschaftliche Behandlung der ganzen Frage und eine Zusammenstellung unserer gegenwärtigen Kenntnisse, die sich auf das Phasengesetz beziehen, würde eine ganze Anzahl starker Bände umfassen.

Endlich darf nicht unterlassen werden zu betonen, dass sich der Begriff der Phase als ein grundlegender bei theoretischen Untersuchungen über die Grundbegriffe der Chemie überhaupt erwiesen hat. Er ist allgemeiner, als der des Stoffes, da er sowohl

reine Stoffe wie Lösungen umfasst und mit seiner Hilfe lassen sich die Grundgesetze der Stöchiometrie allgemeiner und hypothesenfreier entwickeln, als auf irgendeinem anderen Wege. Hier hat insbesondere Franz Wald (geb. 1861) grundlegende Arbeit geleistet, auf welcher soeben eifrig weiter gebaut wird.

Dieser kurze Überblick über die Tragweite eines einzigen von den vielen Ergebnissen der Arbeit von Willard Gibbs mag ein Bild davon geben, welche Bedeutung ihr zukommt. Durch sie ist die mathematische Chemie auf die gleiche Stufe der Exaktheit und der Mannigfaltigkeit gehoben worden, wie sie die mathematische Physik seit mehr als einem Jahrhundert eingenommen hat. Es ist charakteristisch, dass während früher die Lehrbücher der Thermodynamik mit der Theorie der Dampfmaschine zu schliessen pflegten, in der sich die einzelnen Ergebnisse der Theorie zu rechnerischer Anwendung vereinigten, es gegenwärtig üblich geworden ist, die Hauptergebnisse der mathematischen Chemie als Paradepferd der Thermodynamik vorzureiten.

Die Bedeutung des Phasengesetzes liegt, wie bereits bemerkt, ausschliesslich auf der formalen Seite. Es gibt uns ein Schema, dem alle möglichen Gleichgewichte unterworfen sind, sagt uns aber nichts Bestimmteres über die Beschaffenheit dieser Gleichgewichte. Hier tritt ein anderes Gesetz ein, welches sich aus der allgemeinen Auffassung des Gleichgewichts ergibt. Es reicht zwar gleichfalls nicht aus, um ein Gleichgewicht an sich vollständig zu definieren. Wohl aber gibt es an, wie ein einmal vor-

handenes Gleichgewicht sich ändert, wenn man die Bedingungen verschiebt, unter denen es besteht. Es gibt mit anderen Worten Auskunft über den gegenseitigen Zusammenhang der an demselben Gebilde möglichen Gleichgewichte. Seine Geschichte ist eine recht verwickelte; man kann sie, wenn man will, bis in die mechanischen Prinzipien des kleinsten Zwanges und der kleinsten Wirkung zurückverfolgen. Seine Anwendung im chemisch-physikalischen Gebiete ist von verschiedenen Seiten mehr oder weniger klar versucht und ausgeführt worden; am klarsten wieder von **van 't Hoff.**

Man versteht den Satz am besten, wenn man ihn als eine erweiterte Definition des Gleichgewichtszustandes auffasst. In der Mechanik unterscheidet man bekanntlich das stabile, labile und indifferente Gleichgewicht. Das Gleichgewicht im engeren und eigentlichen Sinne ist durchaus das stabile; es hat die Eigenschaft, dass es sich jeder Störung widersetzt, indem jede Störung die Beschaffenheit hat, solche Änderungen des Gebildes hervorzurufen, die alsbald den Erfolg der Störung wieder zu vernichten oder ihre Wirkung auszugleichen suchen. Betrachten wir beispielsweise eine schwere Masse, die an einem Seil aufgehängt ist und zur Ruhe gekommen ist. Jede mögliche Bewegung, die man der Masse erteilen kann, ist mit ihrer Hebung verbunden, denn die Ruhelage senkrecht unter dem Aufhangepunkte ist ja die denkbar niedrigste, die vorkommen kann. Daher wird die Masse aus jeder anderen Lage ausser der Ruhelage noch sich senken können und müssen.

Man erkennt, dass die Ruhe- oder Gleichgewichtslage eben dadurch gekennzeichnet ist, dass jede andere, benachbarte Lage aus ihr nur durch Aufnahme von Arbeit erreicht werden kann, und dass daher jede andere Lage die Eigenschaft hat, dass sich die Masse aus ihr in die Ruhelage zu bewegen strebt, und wenn sie beweglich ist, auch sich tatsächlich bewegt.

Der vorliegende Fortschritt liegt nun in der Erkenntnis, dass derartige stabile Gleichgewichtszustände auch für alle anderen Gebilde, nicht nur die mechanischen bestehen. Hieraus etwa den Schluss zu ziehen, dass daher alle Gebilde mechanischer Natur seien, ist offenbar logisch nicht gerechtfertigt, weil erst bewiesen sein müsste, dass keine anderen Gebilde ausser den mechanischen, diese Eigenschaft haben. So fassen wir den Tatbestand allgemeiner und besser in solchem Sinne auf, dass wir sagen: es handelt sich um eine sehr allgemeine Eigenschaft aller energetischen Gebilde, und es ist dafür gleichgültig, welche Formen der Energie vorliegen.

Was nun das labile und das indifferente Gleichgewicht anlangt, so ist das erstere nur eine theoretische Abstraktion, die in einem wirklichen Gebilde niemals realisiert ist und die daher hier nicht betrachtet zu werden braucht. Bekanntlich definiert man ein labiles Gebilde als ein solches, das zwar nach keiner Seite einen Antrieb hat, sich zu ändern, das einen solchen aber bei der allerkleinsten Änderung seines Zustandes erlangt, und zwar in solcher Weise, dass dieser Antrieb immer stärker wird, je

weiter das Gebilde sich aus der Ruhelage entfernt. Da wir physisch nie ein Gebilde herstellen können, das von jeder Störung absolut frei wäre — mechanische, thermische, elektrische Schwankungen der Umgebung sind nie vollkommen auszuschliessen —, so haben wir es tatsächlich nie mit labilen Gebilden im strengen Sinne zu tun.

Indifferente Gleichgewichte gibt es dagegen in grosser Zahl, und die Eigenschaften des stabilen und des indifferenten Gleichgewichts schliessen sich gegenseitig nicht aus. Indifferent ist nämlich jedes stabile Gleichgewicht gegen solche Änderungen, welche keine Arbeiten der in Betracht kommenden Art bewirken. So ist unsere am Seile hängende Masse indifferent gegen Änderung der Temperatur und des elektrischen Zustandes usw. Man bezeichnet indessen mit dem Namen indifferent vorwiegend solche Gleichgewichte, bei denen Änderungen, die bei ähnlich aussehenden Gebilden Arbeiten bedingen, keine solchen verursachen. Man nennt beispielsweise eine auf einer Ebene ruhende Kugel im indifferenten Gleichgewicht befindlich, weil Ortsbewegungen, die bei anderen schweren Gebilden im allgemeinen Arbeiten bedingen, dies hier nicht tun.

Bei chemischen Gebilden sind derartige indifferente Gleichgewichte nicht selten. Zwei Phasen eines einheitlichen Stoffes, die nebeneinander bestehen können, sind beispielsweise alsdann in einem indifferenten Gleichgewichte in bezug auf ihre relative und absolute Menge. Wenn ich Eis und Wasser bei 0° nebeneinander habe, so kann ich beliebig einen Teil

des Eises in Wasser oder einen Teil des Wassers in Eis verwandeln, ohne dass hierdurch das Gleichgewicht gestört wird. Ebenso ist Wasser und Wasserdampf bei 100^0 und Atmosphärendruck im indifferenten Gleichgewichte. Ich kann das Volumen des Gefässes, in dem beide sich befinden, beliebig vergrössern und verkleinern; sorge ich durch passende Zu- oder Abfuhr von Wärme dafür, dass Temperatur und Druck des Gebildes sich nicht ändern, so bleibt dieses in jedem derartigen Zustande stehen, ohne das Bestreben zu haben, ihn zu verlassen und den früheren wieder zu erreichen.

Schliesse ich dagegen das Gebilde gegen Wärmezu- und -abfuhr ab, so wird es stabil. Denn beim Verkleinern des Volumens erhitzt es sich, und es tritt eine Druckzunahme ein, die sich der weiteren Verkleinerung des Volumen widersetzt. Umgekehrt kühlt es sich bei Volumenvergrösserung ab, und die eintretende Druckverminderung widersetzt sich ebenso einer Fortsetzung dieser Störung. Halte ich umgekehrt das Volumen konstant und führe Wärme zu, so verdampft Flüssigkeit; hierzu wird Wärme verbraucht und auch diese Änderung widersetzt sich dem ausgeübten Zwange der Temperaturerhöhung. Entziehe ich Wärme, so verflüssigt sich Dampf und die freiwerdende Verdampfungswärme widersetzt sich gleichfalls der drohenden Temperaturerniedrigung.

Durch diese Betrachtungen sind wir nun bereits inmitten unseres Satzes und seiner Anwendungen. Wir sehen wieder: stabiles Gleichgewicht ist

dadurch gekennzeichnet, dass bei versuchten Störungen solche Reaktionen eintreten, welche die Folgen dieser Störungen abschwächen und das Gebilde wieder in den früheren Zustand zurückzutreiben bestrebt sind. Und wir sehen gleichfalls, dass es sich nicht um eine geheimnisvolle und mit anderen Tatsachen nicht zusammenhängende Besonderheit handelt, sondern um die physische Definition des Gleichgewichtes, auf welches sich unser Satz bezieht.

Eine der hübschesten Anwendungen des Satzes ist die zur Bestimmung der Löslichkeitslinie. Bekanntlich lösen sich die Stoffe in ihren Lösungsmitteln mit steigender Temperatur bald reichlicher, bald spärlicher auf; der letztere Fall tritt verhältnismässig seltener ein. Es besteht mit anderen Worten zwischen dem Lösungsmittel und dem anderen Stoffe ein Gleichgewicht, das mit der Temperatur veränderlich ist. Betrachten wir es bei einer bestimmten Temperatur und fragen wir uns: was wird geschehen, wenn wir durch Wärmezufuhr die Temperatur erhöhen wollen? Die Antwort ist gemäss unserem Satze, das, was sich der Temperaturerhöhung widersetzt. Erfolgt also die weitere Auflösung des Stoffes in der Flüssigkeit unter Temperaturerniedrigung, so wird eine Mehrauflösung stattfinden. Ist umgekehrt der Umstand vorhanden, dass durch die Auflösung von weiteren Mengen des Stoffes eine Erwärmung stattfinden würde, so wird dieser sich bei Temperaturerhöhung ausscheiden. Bei der experimentellen Prüfung des Satzes trat noch der besonders interessante Fall ein, dass ein Beispiel gefunden wurde, das

sich gerade umgekehrt zu verhalten schien, nämlich Kupferchlorid in Wasser. Aus den Untersuchungen von Thomsen ging nämlich hervor, dass sich dieser Stoff unter schwacher Wärmeentwicklung in Wasser löst, und dennoch vermindert er nicht seine Löslichkeit mit steigender Temperatur, sondern vermehrt sie. Dieser anscheinende Widerspruch klärte sich dahin auf, dass die Wärmeentwicklung allerdings stattfindet, wenn man das Salz in vielem reinen Wasser löst. Darum handelt es sich aber nicht, sondern, wie das Prinzip auch ausgesprochen wurde, darum, ob eine weitere Lösung von Salz unter den vorhandenen Bedingungen, nämlich in der bei niederer Temperatur gesättigten Lösung, Wärme verbraucht oder entwickelt. Der Versuch zeigte, dass ersteres der Fall ist, und so verwandelte sich die scheinbare Widerlegung des Prinzipes in eine besonders eindringliche Bestätigung.

Gibt uns somit das Verschiebungsprinzip Auskunft über alle Vorgänge, die mit einer Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen verbunden sind, so gewinnen wir endlich die Gleichgewichtsbedingungen selbst bis auf eine Konstante aus dem Massenwirkungsgesetz. In der Geschichte dieser Frage wurde vorher dargelegt, wie dies Gesetz, dass die Wirkung eines jeden Stoffes seiner Konzentration proportional ist, zunächst von Wenzel für Reaktionsgeschwindigkeiten und von Berthollet für Gleichgewichte vermutungsweise aufgestellt und dann sehr viel später von Guldberg und Waage sowie Julius Thomsen und seinen Nachfolgern expe-

rimentell bestätigt worden ist. Die Anwendung der Thermodynamik auf die chemischen Gleichgewichte an Gasen ergab das gleiche Gesetz, wie zuerst Horstmann und dann ausführlicher und eingehender Willard Gibbs nachwies. Durch van 't Hoffs Entdeckung, dass die Gasgesetze unverändert für gelöste Stoffe und ihren osmotischen Druck gelten, ergab sich eine ausserordentliche Erweiterung des Geltungsbereiches dieses theoretischen Nachweises, denn statt nur für die wenigen Gase war nun das Massenwirkungsgesetz für die zahllosen gelösten Stoffe anwendbar geworden.

Allerdings ergab sich gleichzeitig die Grenze für die Anwendung des Gesetzes. Da die Ableitung auf der Anwendung der Gasgleichung $pv = RT$ beruht, so gilt sie nicht mehr für solche Zustände der Gase oder Lösungen, für welche jene Formel nicht mehr der Ausdruck der messbaren Eigenschaften ist, d. h. das Massenwirkungsgesetz gilt nur für verdünnte Gase und Lösungen, und zwar um so genauer, je verdünnter sie sind; es ist mit anderen Worten ebenso ein Grenzgesetz, wie die Gasformel selbst.

Es liegt nahe, hier an die Theorie von van der Waals und ihre Anwendung auch auf diesen Fall zu denken, jedoch kommen hier grössere Mannigfaltigkeiten in Frage, als bei einfachen Gasen, da mindestens zwei von ihnen nebeneinander vorhanden zu sein pflegen. Die Theorie dieser Zustände ist noch nicht hinreichend entwickelt, um eine sichere und einfache Grundlage für derartige Fragen zu geben.

Liegt nach dieser Richtung eine Beschränkung vor, so wurde nach anderer Seite eine sehr erhebliche Erweiterung des Anwendungsgebietes der eben besprochenen Gesetze erzielt, als es sich herausstellte, dass auch die *Ionen* sich in bezug auf die Gesetze des osmotischen Druckes und der Massenwirkung genau wie andere Stoffe behandeln lassen. Hierdurch konnte das gesamte Verhalten der Salzlösungen den Gesetzen der chemischen Mechanik unterstellt werden, und es ergaben sich Aufklärungen für zahlreiche Tatsachen, die bis dahin zwar bekannt gewesen waren, die man aber nur als unzusammenhängende Einzelheiten beobachtet und den Annalen der Wissenschaft einverleibt hatte. Neben allgemeinen oder theoretischen Fortschritten wurden bei dieser Gelegenheit auch praktische Ergebnisse erzielt; insbesondere gelang es, eine ausreichende und umfassende Theorie der Reaktionen zu geben, deren man sich nur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Stoffe in der *analytischen Chemie* bedient.

Auch von diesen Fortschritten kann nur eine ungefähre Anschauung an dem einen oder anderen Beispiel gegeben werden, da tatsächlich gegenwärtig fast die ganze anorganische Chemie sich als ein frisches Anwendungsgebiet dieses Teils der chemischen Mechanik, der *Ionengleichgewichte* oder der elektrochemischen Gleichgewichte darstellt.

Als erstes Beispiel betrachten wir das Problem von der *Stärke der Säuren* und Basen, welches, wie sich aus der geschichtlichen Darstellung ergab,

von Anfang an im Mittelpunkte der hier auftretenden Fragen gestanden hat. Es ist schon erzählt worden, dass Thomsen zuerst den Zustand einer homogenen Lösung ohne Störung des Gleichgewichts mittelst thermochemischer Methoden zu bestimmen lehrte. Er hatte auf solche Weise festgestellt, dass in der Tat verschiedene Stärken der Säuren vorhanden sind, und dass beispielsweise Salzsäure ungefähr doppelt so stark ist wie Schwefelsäure. Dabei entstand natürlich die Frage, ob dies von der Base abhängig ist, um welche die Säuren konkurrieren, und Thomsen hatte eine solche Abhängigkeit aus seinen Versuchen erschlossen. Als indessen ähnliche Versuche nach anderen, schnelleren und teilweise auch genaueren Methoden angestellt wurden, ergab sich, dass diese Abhängigkeit von der Base nur scheinbar und infolge besonderer Komplikationen aufgetreten war, dass aber im übrigen sich die Stärke der Säuren, wie sie sich durch die verschieden starke Beanspruchung einer Base bei gleichzeitiger Einwirkung zweier Säuren herausstellt, eine spezifische Eigenschaft der Säuren und von der Base unabhängig ist.

Weiterhin stellte sich heraus, dass noch eine grosse Anzahl anderer Arten, wie die Säuren ihre sauren Eigenschaften betätigen, durch die gleichen Zahlen gekennzeichnet werden. Es war mit einem Worte möglich, für die Stärke der Säuren ähnliche Konstanten aufzustellen, wie für ihr Äquivalentgewicht, und die gegenseitige Verwandtschaft zwischen Säure und Base konnte durch das Produkt ihrer

beiderseitigen Stärken ähnlich ausgedrückt werden, wie das Äquivalentgewicht der Salze durch die Summe der Äquivalentgewichte von Säure und Base.

Dies war der Stand der Sache, als Arrhenius seine ersten Veröffentlichungen begann, die ihn später zur Aufstellung der Ionentheorie führen sollten. In diesen früheren Arbeiten hatte er wesentliche Bestandteile jener Theorie bereits vorausgenommen und so unter anderen geschlossen, dass die Stärke der Säuren und Basen ihrer elektrischen Leitfähigkeit proportional sein müsse.

So gering war damals (um 1885) die Kenntnis dieser letzteren Eigenschaft, dass Arrhenius kaum ein halbes Dutzend Säuren aus der Literatur sammeln konnte, für welche beide Grössen, die Stärke und die Leitfähigkeit festgestellt waren. Bei diesen stimmte jene Voraussage wenigstens der Reihenfolge und Grössenordnung nach. Indessen blieb es nicht lange so. Von anderer Seite war man gleichfalls auf den Parallelismus zwischen beiden Grössen aufmerksam geworden, und bald konnten über dreissig Fälle vorgelegt werden, aus denen hervorging, dass jene allgemeine Eigenschaft der Säuren, die ihre „Stärke" genannt wurde, in der Tat der elektrischen Leitfähigkeit so genau proportional ist, als man nur erwarten konnte.

Hier aber entstand eine neue Schwierigkeit. Die Leitfähigkeit der Säuren in der früher (S. 181) gegebenen Definition ist keine bestimmte Grösse, sondern ändert sich mit der Verdünnung. Diese Änderung ist nicht die gleiche für alle Säuren; die starken

(oder gutleitenden, was im Sinne des eben dargelegten Parallelismus das gleiche ist) behalten ihre Stärke und Leitfähigkeit fast unabhängig von der Verdünnung bei; die schwachen aber vermehren sie bedeutend. Hierbei stellte sich heraus, dass diese Vermehrung in allen Fällen nach dem gleichen Gesetz erfolgt, indem der Verdünnungseinfluss für alle Säuren durch eine einzige Kurve in den Koordinaten Leitfähigkeit und Verdünnung darstellbar ist; nur muss die Einheit der Verdünnung für jede Säure besonders gewählt werden. Stellt man mit anderen Worten zwei Säuren so ein, dass sie gleiche Leitfähigkeit zeigen (wofür ihre Verdünnungen entsprechend verschieden zu wählen sind), so bleibt diese Gleichheit bestehen, wenn man beide Säuren in gleichem Verhältnis weiter verdünnt oder konzentriert. Eine besondere Versuchsreihe zeigte dann weiter, dass diese Gesetze nicht nur für die Leitfähigkeit der Säuren bestehen, sondern allgemein für ihre „Stärke" in dem oben angegebenen Sinne. Dies musste auch erwartet werden, aus den gleichen Gründen, wie aus dem Volumengesetz von Gay-Lussac die Geltung der allgemeinen Gasgleichung vorausgenommen werden konnte (S. 75).

Für alle diese Gesetzmässigkeiten fand sich nun auf einmal eine Erklärung, als Arrhenius 1887 seine Theorie der elektrolytischen Dissoziation (S. 185) veröffentlichte. Betrachtet man die Ionen als selbständige Stoffe, so kann man nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung das chemische Gleichgewicht zwischen den Ionen und

dem nichtzerfallenen Teil einer Säure in eine Formel fassen. Diese Formel zeigt nun alle die Eigenschaften, welche erfahrungsmässig über den Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit und Stärke einer einzelnen Säure, sowie über die gegenseitigen Beziehungen verschiedener Säuren gefunden worden waren. Dass alle Säuren in bestimmter Beziehung gemeinsame Eigenschaften haben, z. B. sauer schmecken und Lackmus röten, ergab sich als die Eigenschaft ihres gemeinsamen Bestandteils, des Wasserstoffions; der verschiedene Grad, in welchem verschiedene und verschieden verdünnte Säuren diese gemeinsamen Eigenschaften betätigen, oder ihre Stärke liess sich einfach als ihrem Gehalt an freiem Wasserstoffion entsprechend definieren. Kurz, es hat selten in der Geschichte der Wissenschaft einen Fall gegeben, in welchem Erfahrung und Theorie, nachdem sie unabhängig voneinander entstanden waren, so gut und genau zusammenstimmten, wie es sich hier zeigte.

Solche Ergebnisse waren denn auch geeignet, den Ungläubigsten zu überzeugen und die Anzahl der Chemiker, die sich entschlossen, in diesen Forschungen nicht blosse „theoretische" Gedankenspiele, sondern wirkliche, und dazu recht erhebliche erfahrungsmässige Beiträge zur Wissenschaft zu sehen, vermehrte sich schnell. Allerdings waren es zunächst ganz ausschliesslich junge Männer, die sich der seit 1887, dem gemeinsamen Geburtsjahre der Theorien von van 't Hoff und Arrhenius, der neuen Bewegung anschlossen. Wenn es ihnen auch

nicht so schlimm ging, wie seinerzeit Harvey, dem Entdecker des Blutkreislaufes, der infolge seiner Entdeckung und des gegen ihn betätigten aktiven Widerspruches seiner Kollegen seine blühende Praxis als Arzt verlor und keinen Fachgenossen, der älter war als vierzig Jahre, zu seinen Anschauungen zu bekehren vermochte, so waren es doch einige Jahre hindurch ziemlich heftige Kämpfe, welche geführt werden mussten, um für die neuen Arbeiten überhaupt nur ernsthafte Beachtung zu gewinnen. Aber unsere schnellere Zeit zeigt hierin neben ihren Fehlern auch neue Vorzüge: es ist nicht mehr nötig, dass ein grosser Entdecker verkannt stirbt, damit hernach die Bedeutung seiner Forschungen ans Licht kommt. Zwar ist auch noch heute für wesentliche Fortschritte, namentlich wenn es sich nicht um die Entdeckung neuer und auffallender Tatsachen, sondern um grundsätzliche Aufklärung alter und scheinbar wohlbekannter handelt, eine gewisse Latenz- und Karenzzeit üblich, und ich habe beinahe zu jedem derartigen Geschenk an die Menschheit in meiner Geschichtserzählung bemerken müssen, dass es zunächst bei den unmittelbar Beteiligten ganz unbeachtet blieb, aber diese Zeit ist doch im allgemeinen sehr viel kürzer geworden als früher und wir sind meist in der glücklichen Lage, unseren geistigen Führern, wenn wir ihres hohen Amtes endlich inne geworden sind, noch bei Lebzeiten unseren Dank für die erwiesene Förderung aussprechen zu können.

Es war keineswegs ausschliesslich nur das Pro-

blem von der Affinität der Säuren, das auf solche Weise gelöst, d. h. der Berechnung auf Grundlage einiger Konstanten zugänglich gemacht wurde, sondern das ganze Problem der Gleichgewichte bei Salzen. Ebenso wie sich für die Stärke der Säuren als allgemeine Definition die Konzentration an freiem Wasserstoffion ergab, so gilt die entsprechende, auf Hydroxylion bezogene Definition für Basen. Bei Salzen endlich, wo der Dissoziationsgrad ziemlich übereinstimmend ist, tritt die Löslichkeit, deren Bedeutung bereits Berthollet eingesehen hatte, als massgebender Faktor in den Vordergrund.

Man muss natürlich fragen, ob es nicht ebenso einen Übergang von den Salzen zu allen chemischen Verbindungen im allgemeinen gibt, wie ein solcher bezüglich der Verbindungsgewichte (S. 53) sich herausgestellt hatte. In der Tat ist es möglich, die Gleichgewichtsbedingungen formal für alle beliebigen chemischen Gebilde aufzustellen. Aber während für den verdünnten Zustand der Stoffe die Massenwirkungsfunktion, von welcher das Gleichgewicht abhängt, einfach der Konzentration proportional gesetzt werden kann, so fehlt eine Kenntnis dieser Funktion bei dichten Gebilden, wie konzentrierten Lösungen oder Gemischen reiner Stoffe ohne alles Lösungsmittel. Hier sind wir vorläufig noch auf empirische Beziehungen angewiesen, die uns nur eine verhältnismässig rohe Skizze der Verhältnisse zu entwerfen gestatten. Hier ist Raum vorhanden, zunächst für geduldige Forschung, die uns mit dem erforderlichen Material versieht, sodann aber wohl

auch künftig für grosse Entdeckungen, die uns gestattet, zahlreiche Einzelheiten zusammenzufassen und sie als Sonderfälle allgemeiner Gesetze erscheinen zu lassen. Überlegen wir, dass die systematische Untersuchung der chemischen Gleichgewichte nur von wenigen Händen und seit kurzer Zeit ausgeführt wird und die wissenschaftliche Massenarbeit, wie sie z. B. in der organischen Chemie besteht, hier noch gar nicht einmal organisiert ist, so erkennen wir, dass die nahe Zukunft uns noch sehr erhebliche Überraschungen bringen mag.

—

Siebente Vorlesung.

Chemische Dynamik.

Obwohl die chemische Kinetik oder die Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Vorgänge sich auf eine viel allgemeinere Erscheinung bezieht, als die Lehre vom chemischen Gleichgewicht, so hat sich doch ebenso wie in der Mechanik die Statik der Chemie viel früher entwickelt als ihre Dynamik. Dies liegt in beiden Fällen daran, dass die Auffassung der Erscheinungen als zeitlicher sich auf ihr veränderliches Stadium bezieht und daher auch notwendig verwickelter ist, als die Statik, welche zur Voraussetzung hat, dass die veränderliche Epoche bereits abgelaufen ist.

Immerhin reicht der erste Versuch, auch die veränderlichen chemischen Vorgänge gesetzmässig zu erfassen, in eine sehr frühe Periode unserer geschichtlichen Entwicklung zurück. Er ist mit dem Namen K. F. Wenzels verknüpft, der, wie man sieht, auch sehr wohl für sich zu Ehren kommt, ohne des ihm nicht gehörenden, wenn auch ohne seine Schuld ihm zugeschriebenen Gesetzes der Äquivalentmengen (S. 51) zu bedürfen.

Bereits in Veranlassung des Massenwirkungs-

gesetzes ist von jenem bemerkenswerten Gedanken Wenzels, die Geschwindigkeiten der Einwirkung verschiedener Säuren auf Metalle von gleicher Gestalt und Oberfläche zu messen und daraus Schlüsse auf deren Stärke oder Affinität zu ziehen, die Rede gewesen. Auch wurde berichtet, wie richtig und rationell Wenzel die Bedingungen seines Vorschlages zu fassen gewusst hat. Leider hat aber die Geschichte nur den Vorschlag, nicht die Ausführung aufbewahrt. Ich habe vergeblich sein Werk daraufhin durchgesehen, ob er nicht wirkliche Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten nach seinem Verfahren angestellt hat; doch habe ich nichts finden können. Man muss somit vermuten, dass Wenzel zwar möglicherweise Versuche angestellt hat, sie aber nicht übereinstimmend oder sonst seinen Erwartungen entsprechend gefunden und deshalb von ihrer Veröffentlichung abgesehen hat. Wissen wir doch, dass noch heute das Problem der Auflösung von Metallen in verdünnten Säuren keineswegs in kinetischem Sinne als gelöst angesehen werden kann und dass es hier noch gilt, gewisse allgemeine Verhältnisse aufzuklären, die wir zurzeit noch nicht genau erfasst haben.

Nach diesem ersten hoffnungsvollen Anfange, der nur einer experimentellen Entwicklung bedurft hätte, um schon in sehr früher Zeit Früchte zu liefern, tritt eine sehr lange Pause ein, die nur durch eine vereinzelte Bemerkung theoretischen Inhaltes unterbrochen wird. In Berthollets Statique chimique findet sich eine Erwähnung der langsamen

chemischen Vorgänge als der „Fortpflanzung" chemischer Reaktionen, die in Parallele gesetzt wird mit der Fortpflanzung der Wärme. Bemerkenswert ist die Parallele, die Berthollet zwischen den von ihm betrachteten chemischen Vorgängen und dem Wärmeverlust durch Strahlung (der in der Theorie sogenannten äusseren Wärmeleitung) zieht. Für diesen Vorgang hatte Newton das Gesetz aufgestellt, dass die ausstrahlende Wärmemenge proportional ist dem vorhandenen Temperaturunterschiede, woraus sich denn durch mathematische Analyse ergibt, dass die Erkaltungsgeschwindigkeit proportional dem Logarithmus der Zeit ist. Dies ist in der Tat formal das Gesetz der einfachsten chemischen Vorgänge, wenn man deren Geschwindigkeit mit der Erkaltungsgeschwindigkeit in Parallele setzt. Indessen findet sich bei Berthollet noch keine allgemeine Begriffsbestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und erst etwa ein halbes Jahrhundert später wurde dieser Begriff sachgemäss in die Chemie eingeführt.

Es handelt sich wiederum um eine fundamentale Arbeit seitens eines weiterhin ganz unbekannt gebliebenen Mannes, namens Wilhelmy. Nichts kennzeichnet so deutlich die Neuheit der allgemeinen Chemie als anerkannte Wissenschaft, als diese geringe Bekanntheit ihrer grossen Namen. Während die Begründer der astronomischen Wissenschaft ganz allgemein bekannte Gestalten sind und die Unkenntnis solcher Namen, wie Kopernikus, Kepler und Newton als Zeichen einer fast undenkbaren Un-

bildung angesehen wird, sind Namen wie Richter, Wenzel, Wilhelmy unbekannt und der „Gebildete" würde lächelnd oder entrüstet die Zumutung von sich weisen, etwas von diesen Männern wissen zu sollen. Ja, es muss sogar die Befürchtung ausgesprochen werden, dass es eine nicht geringe Anzahl von tüchtigen Chemikern gibt, die sich für gute Kenner ihres Faches halten und auch allgemein dafür angesehen werden, und die dennoch in Verlegenheit geraten würden, wenn man ihnen von dem genialen Scharfsinn des einen und der grundlegenden Arbeit des anderen sprechen wollte.

Wilhelmy war ein Physiker aus dem Kreise der jungen physikalischen Gesellschaft in Berlin, dem Helmholtz, Brücke, Wiedemann, Magnus und andere angehörten, und von dem zu einem erheblichen Teile die spätere Entwicklung der Physik in Deutschland ausgegangen ist. Er war ein wohlhabender Liebhaber der Wissenschaft, der keiner Universität als Professor angehört hat, und der seine Mittel gern zur Beschaffung neuer und interessanter Apparate verwendete. So hatte er unter anderem ein Polarimeter gekauft, dessen Anwendung zur Messung der Konzentration von Zuckerlösungen damals eben durch die langen und vielseitigen Arbeiten des französischen Physikers Biot (1774 bis 1862) dargelegt worden war. Biot hatte in einer gemeinsam mit Persoz durchgeführten Arbeit gezeigt, dass man die Umwandlung des Rohrzuckers in andere Zuckerarten (Invertzucker) ohne jeden Eingriff in das reagierende System leicht durch Beobachtung der opti-

schen Drehung einer mit Säure versetzten Lösung verfolgen kann und hatte ferner auf das Interesse hingewiesen, das mit einer eingehenden Untersuchung dieser Vorgänge verbunden sein würde. Wilhelmy hatte mit seinem schönen neuen Apparate diese merkwürdigen Vorgänge sich angesehen, und bei seiner mathematischen und theoretischen Geistesanlage benutzte er alsbald die Gelegenheit, auf diese bequeme und angenehme Weise in ein ganz unbekanntes Land einzudringen. Allerdings musste er für diesen Zweck sich erst einen Weg bahnen; er tat dies, indem er die erforderlichen Begriffsbildungen vornahm.

Uns Nachfahren erscheint es als eine leichte Aufgabe, die Gesetze der Zuckerinversion auf solchem Wege zu entdecken; man braucht eben nur nachzusehen, wie die Geschwindigkeit der Reaktion von der Zuckermenge abhängt, und die Sache ist gemacht. Nur ist dabei noch nicht in Betracht gezogen, dass der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit selbst noch nicht gebildet war und erst aus einer gewissen Vorausnahme des noch nicht vorhandenen Resultats entstehen konnte. Ebenso wie der Chemiker, der ein Reaktionsgemisch oder ein natürliches Gemenge auf neue Substanzen untersucht, oder der synthetisch ein noch unbekanntes Produkt gewinnen will, seine Arbeit so führen muss, dass er dabei auf die Eigenschaften des neuen Stoffes, die er noch gar nicht kennt, passende Rücksicht nimmt, so muss der Theoretiker eine Begriffsbildung in einem neuen Gebiete ausführen noch bevor er weiss,

ob der neugebildete Begriff gerade der angemessenste ist. Die ausserordentliche Begabung, die man Genialität zu nennen pflegt, zeigt sich dann in der Wirkung einer instinktartigen Bevorzugung solcher Massnahmen, die auf geradestem Wege zu dem noch unbekannten Ziele führen. Tatsächlich besteht dieser chemische und allgemein wissenschaftliche Instinkt in Analogieschlüssen, deren Einzelheiten dem Forscher nicht zu Bewusstsein kommen. Dass solche geistige Operationen nicht nur möglich, sondern sogar sehr häufig und dementsprechend sehr wichtig sind, davon kann man sich auf allen Gebieten der geistigen Betätigung überzeugen. Wenn der geübte Maler vor der Natur die Aufgabe löst, einen bestimmten Farbeton durch Vermischen seiner Farbstoffe herzustellen, so sagt er sich nicht etwa: hierzu muss ich roten Ocker mit Ultramarin und Kremserweiss nehmen, sondern sein Pinsel fährt ohne weiteres in die betreffenden Farbhäufchen und er führt die Mischung aus, während er möglicherweise bewusst an ganz andere Dinge denkt. Ebenso häufen sich bei dem Forscher unter Beihilfe eines besonders guten und schnell reproduzierenden Gedächtnisses (ohne welches ein erfolgreicher Forscher gar nicht denkbar ist) Erfahrungsschlüsse an, deren einzelnen Stufen gar nicht mehr in das Bewusstsein treten, und deren Ergebnis nicht ein Gedanke, sondern eine unmittelbar vollzogene experimentelle Operation ist.

In dem vorliegenden Falle müssen wir also den wesentlichsten Teil der geistigen Arbeit, die mit der

Entdeckung des Grundgesetzes der chemischen Kinetik verbunden war, in der Schaffung des geeigneten Grundbegriffes, des der Reaktionsgeschwindigkeit, erblicken. Unter einer solchen chemischen Geschwindigkeit ist das Verhältnis zwischen der Änderung der Konzentration und der dazu erforderlichen Zeit zu verstehen. Die gewöhnliche Definition heisst, dass es sich um das Verhältnis der umgewandelten Stoffmenge zu der Zeit handelt. Dann aber müsste offenbar, wenn wir ein reagierendes Gebilde im Verhältnis 1:3 in zwei Anteile sondern, die Geschwindigkeit im zweiten Anteile dreimal so gross sein, wie im ersten, denn es wandelt sich in jenem die dreifache Menge in derselben Zeit um, was natürlich nicht gemeint ist. Es sind also offenbar relative Mengen zu verstehen, d. h. Mengen, die auf irgendeine Einheit bezogen sind. Als zweckmässigste derartige Einheit dient die des Volumens. Den Einfluss des Volumens hatte bereits Wenzel klar eingesehen, indem er den Satz aussprach, dass unter sonst gleichen Umständen der wirkende Stoff in demselben Verhältnisse mehr Zeit für die gleiche Wirkung braucht, als er verdünnt wird.

Genau den gleichen Ansatz versuchte Wilhelmy für den von ihm untersuchten Vorgang, die Inversion des Rohrzuckers. Er nahm an, dass in dem gleichbleibenden Volumen seiner angesäuerten Zuckerlösung die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration des noch unverändert gebliebenen Zuckers ist, so dass die in der Zeitein-

heit umgewandelte Menge der jeweils vorhandenen Zuckermenge proportional ist, oder mit anderen Worten, dass in der Zeiteinheit stets der gleiche Bruchteil der eben vorhandenen Menge umgewandelt wird. Nennt man Z die Konzentration des zurzeit T vorhandenen Zuckers und dZ die in der Zeit dT umgewandelte Zuckermenge, so lautet der Ansatz dieser Annahme

$$dZ/dT = kZ,$$

wo k eine Konstante ist, die von verschiedenen Umständen abhängt, welche während des Vorganges als unveränderlich angenommen werden.

Beim Vergleich der angestellten Messungen mit dieser Formel ergab sich eine vorzugliche Übereinstimmung; sogar die langsame Veränderung der Temperatur während des Versuches konnte durch eine entsprechende Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit erkannt werden.

Wilhelmy stellte sich alsbald auch die Frage, ob die von ihm bei der Zuckerinversion gefundene Gesetzmässigkeit allgemeine Beschaffenheit hätte. Er beantwortete sie bejahend; sind doch in der Tat beim Ansatz der Reaktionsgleichung keine besonderen Voraussetzungen gemacht worden, die etwa von der besonderen Beschaffenheit des untersuchten Vorganges abhängen, sondern nur die allgemeine, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von dem beteiligten Stoffe in der denkbar einfachsten Weise abhängt, indem sie seiner Konzentration proportional gesetzt wird. Es ist dies die gleiche Annahme, welche

Wenzel mehr als 70 Jahre früher gemacht, aber leider nicht experimentell belegt hatte. Da Wenzel ganz andere Vorgänge im Auge hatte, als die damals noch gar nicht bekannte Zuckerinversion, so lässt sich die grosse Allgemeinheit jener Voraussetzung deutlich erkennen.

Fragt man sich, warum diese einfache Sache so lange Zeit gebraucht hat, um überhaupt entdeckt zu werden, so ist die nächstliegende Antwort die, dass während der ganzen Zwischenzeit wesentlich andere Fragen und Aufgaben die wissenschaftliche Chemie beschäftigten. Es war eine ganz andere Denk- und Arbeitsweise, in welcher die Chemiker jener Zeit lebten, und noch heute gilt manchem bedeutenden Forscher, der in jener Richtung gross geworden ist, nur diese als die eigentliche oder reine Chemie, während der Arbeit an Problemen, wie das vorliegende, zwar ein theoretisches Wohlwollen und ein gewisser Anspruch auf einen Platz in dem grossen Gebiete der menschlichen Wissenschaft zuerkannt wird, jedoch mit der strengen Anforderung, dass der Geist der reinen Chemie durch solche fremdartige Zutat nicht verunreinigt werde.

Ein anderer Grund für die langsame Entwicklung der Angelegenheit ist in dem Umstande zu suchen, dass die in früheren Zeiten fast ausschliesslich bearbeiteten Reaktionen zwischen Salzen so schnell verlaufen, dass ihre Geschwindigkeit bisher überhaupt noch nicht hat gemessen werden können. Erst die organische Chemie hat die genauere Kenntnis langsam verlaufender Vorgänge gebracht. Ist doch

die ganze präparative Technik der organischen Chemie gekennzeichnet durch Einrichtungen, um die zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erforderlichen Temperaturerhöhungen ohne gleichzeitige Verdampfung der meist flüchtigen Stoffe durchführen zu können. So hat nicht nur Wilhelmy seine grundlegende Arbeit an einem Vorgange der organischen Chemie gemacht, sondern wir werden auch in der Folge sehen, dass aus diesem Gebiete bei weitem die meisten anderen Fälle hergenommen sind, an denen sich das Problem weiter entwickelt hat. In der Tat sind es von den anorganischen Reaktionen fast nur die Oxydations- und Reduktionswirkungen, an denen sich so mässige Geschwindigkeiten finden lassen, dass ihre Untersuchung im Sinne der chemischen Kinetik ausführbar wird.

Sucht man sich anderseits ein Bild von der etwaigen Bedeutung einer genaueren Kenntnis der Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zu machen, so erhebt sich neben dem allgemein wissenschaftlichen Interesse, das jeder genaueren Kenntnis natürlicher Vorgänge anhaftet, noch folgende Überlegung hervor. Einerseits ist es für die Technik von hoher Bedeutung, die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit zu kennen, da nur auf solcher Kenntnis die systematische Beherrschung der benutzten Vorgänge, die ja alle in der Zeit verlaufen, möglich ist. Insbesondere für langsame Reaktionen ist dies wichtig, um womöglich ihre Beschleunigung zu erzielen, denn Zeit ist Geld in der chemischen Industrie ebenso wie in jeder anderen. So

dann aber beruht die Organisation der Lebewesen in allerersten Linie auf der gegenseitigen Regulation der chemischen Reaktionsverläufe. Es ist ja bekannt, dass chemische Energie die Form ist, in welcher alle Organismen die von ihnen verwendeten Energien in Vorrat besitzen; alle Betätigung der Organismen kommt also darauf hinaus, dass sie chemische Energie mit einer bestimmten Geschwindigkeit, die dem augenblicklich vorliegenden Zwecke gerade angemessen ist, in andere Energieformen verwandeln. Welche Wichtigkeit gerade die genaue Bemessung der Reaktionsgeschwindigkeit hat, wird durch die verwickelten Einrichtungen ersichtlich, die gerade die höchstentwickelten Organismen, die beiden oberen Klassen der Wirbeltiere, besitzen, um ihre Temperatur konstant zu halten. Ein Zustand, für dessen Erhaltung bei diesen höchsten Organismen der grösste Teil der Nahrungsenergie verwendet wird, und der doch, wie die Existenz der Kaltblüter zeigt, keineswegs unumgänglich notwendig für das Leben überhaupt ist, muss eine besondere Wichtigkeit für die höheren Funktionen haben. Ich kann diese Wichtigkeit in nichts anderem erkennen, als dass durch diese hohe und konstante Temperatur der Ablauf der chemischen Vorgänge in all den verschiedenen Organen auf ganz bestimmte, zweckmässigste Geschwindigkeiten eingestellt und erhalten wird. Neuere Forschungen auf sehr verschiedenen Gebieten haben gezeigt, dass organische Reaktionen aller Art, der Rhythmus der Herzschläge, nicht minder als die Assimilation der Kohlensäure be-

züglich ihres Zeitverlaufes in ganz ähnlicher Weise durch die Temperatur beeinflusst werden, wie die chemischen Reaktionen unserer Laboratoriumsversuche. Dieser Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist ausserordentlich gross. Es gibt in der Tat kaum eine andere Grösse, welche sich so stark mit der Temperatur ändert, wie die chemische Reaktionsgeschwindigkeit: eine Erhöhung um zehn Grade pflegt sie zu verdoppeln, während beispielsweise das Volumen der Gase, das ja gleichfalls sehr deutlich von der Temperatur beeinflusst wird, durch die gleiche Temperaturerhöhung sich nur um einige Prozente ändert, und eine Erhöhung von 273° nötig ist, um das Volumen zu verdoppeln.

Die Untersuchung von Wilhelmy blieb gänzlich unbeachtet, wie wir das bei derartigen Arbeiten schon gewohnt sind zu erfahren, obwohl sie in den sehr verbreiteten Annalen der Physik von Poggendorff, die damals noch Annalen der Physik und Chemie hiessen, veröffentlicht worden war. Auch ist sie von den späteren Forschern, welche ähnliche Probleme bearbeitet haben, nicht gekannt oder erwähnt worden, und erst in neuester Zeit, nachdem dieser Wissenszweig soweit entwickelt war, dass man begann, sich um seine Geschichte zu kümmern, ist die fundamentale Arbeit zutage gekommen. Wer weiss, ob nicht möglicherweise in einem nie gelesenen Bande irgendeiner Akademie oder naturforschenden Gesellschaft späterhin ähnliche vergessene Forschungen entdeckt werden, welche die

älteste Geschichte der chemischen Kinetik um ein neues Kapitel vermehren würden.

Zunächst ist aus der bekannten Geschichte eine weitere Arbeit zu nennen, welche ihrer Zeit gleichfalls vergessen war, aber inzwischen entdeckt worden ist. Sie behandelt den gleichen Fall, wie die von Wilhelmy, nämlich die Inversion des Rohrzuckers; die Messungen sind aber durch chemische Analyse (Einwirkung auf Fehlingsche Lösung) ausgeführt. Die Autoren heissen Löwenthal und Lenssen; sie haben ihre Abhandlung 1852 im Journal für praktische Chemie veröffentlicht und damit ebensowenig Beachtung gefunden, wie Wilhelmy. Auch sind sie anderweit durch wissenschaftliche Forschungen nicht erheblich hervorgetreten. Ihre Arbeit steht theoretisch nicht auf der bereits durch Wilhelmy erreichten Höhe, indem ein Ansatz eines allgemeinen Gesetzes der Reaktionsgeschwindigkeit nicht versucht wird. Dagegen finden sich sehr viele Einzeltatsachen über die Wirkung verschiedener Säuren und verschiedener anderer Zusätze auf Rohrzucker. Um vergleichbare Ergebnisse zu erlangen, haben diese Forscher stets Parallelversuche angestellt, indem sie die zu untersuchende Reaktion gleichzeitig mit einer Normalreaktion in Gang brachten und auch gleichzeitig unterbrachen: der Versuch, bei welchem die grössere Zuckermenge invertiert war, enthielt die wirksamere Kombination.

Erst eine dritte Arbeit erregte soweit die Aufmerksamkeit der Fachgenossen, dass sie schon bald

nach ihrer Veröffentlichung als zum Bestande der bekannten und anerkannten Wissenschaft gehörig angesehen wurde.

Dies dürfte ebensowohl dem Namen des führenden Forschers wie dem Gegenstande, an welchem die Arbeit ausgeführt wurde, zuzuschreiben sein. Jener Forscher war M. Berthelot (1827—1907), der sich bereits durch eine Anzahl wichtiger Untersuchungen aus der organischen Chemie berühmt gemacht hatte; für die hier zu besprechende Arbeit hatte er sich mit Péan de St. Gilles vereinigt. Das Material, an welchem die Beobachtungen gemacht wurden, war die Verbindung organischer Säuren mit Alkoholen zu Estern; eine Reaktion, die für die ältere Geschichte der organischen Chemie ungefähr die gleiche Bedeutung hat, wie die Salzbildung für die Geschichte der allgemeinen Chemie. Die Abhandlungen, in denen die sehr umfangreichen Untersuchungen niedergelegt sind, erschienen 1862 und 1863.

Wenn man eine Säure, z. B. Essigsäure, und einen Alkohol, z. B. Äthylalkohol miteinander zusammenbringt, so verhalten sie sich trotz der formalen Ähnlichkeit der Esterbildung mit der Salzbildung keineswegs wie Säure und Base, die sich alsbald vereinigen, sondern bei gewöhnlicher Temperatur ist in der ersten Zeit überhaupt keine Reaktion zu bemerken, und erst sehr langsam beginnt die Säure unter Esterbildung zu verschwinden, was man durch Titrieren mit Alkali feststellen kann. Hält man die Temperatur unverändert, so setzt sich der

Vorgang in immer langsamerem Tempo während einer ganzen Reihe von Jahren fort und nähert sich asymptotisch einem Gleichgewichtszustande, bei dem etwa zwei Drittel der genannten Stoffe (wenn man sie in äquivalenten Mengen angesetzt hatte) sich zu Ester und Wasser umgewandelt haben, während das letzte Drittel unverbunden bleibt. Dieser Zustand bleibt fernerhin unverändert.

Stellt man den gleichen Versuch bei höherer Temperatur an, so verläuft er in gleicher Weise, nur entsprechend schneller. Der Gleichgewichtspunkt, bei welchem die Reaktion stehen bleibt, ist von der Temperatur ziemlich unabhängig. Dagegen ist er von der Natur der reagierenden Stoffe abhängig, so dass bestimmte Beziehungen zur Konstitution bestehen. Doch gehört dies zur Stöchiometrie und nicht zur chemischen Kinetik.

Wie man sieht, hat man es hier mit einem viel verwickelteren Falle zu tun, als ihn die Inversion des Rohrzuckers darstellt. Letztere erfolgt unter solchen Umständen, dass die Veränderung der Zuckermenge und daher der Zuckerkonzentration die einzige Veränderung ist, die während der ganzen Reaktion stattfindet oder in Betracht kommt.*)

*) Chemisch wird der Vorgang durch die Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\ C_6H_{12}O_6$ dargestellt, wo die auf der rechten Seite entstehenden $C_6H_{12}O_6$ gleiche Teile Dextrose und Lävulose bedeuten. Hierbei verschwindet allerdings neben dem Rohrzucker auch noch Wasser, doch ist die Änderung seiner Menge, da man meist in verdünnten Lösungen arbeitet, so gering, dass sie nicht messbar in Frage kommt.

Ferner erfolgt der Vorgang praktisch vollständig und die entstandenen Produkte können unter den Versuchsumständen sich nicht wieder zu dem Ausgangsstoffe verbinden. Bei der Esterbildung handelt es sich zunächst um zwei Stoffe, Säure und Alkohol, die durch die Reaktion verschwinden und deren Konzentration sich daher gleichzeitig ändert. Ferner wird die Reaktion nie vollständig, sondern endet bereits, bevor die Gesamtmenge der Ausgangsstoffe verbraucht ist. Dies rührt daher, dass umgekehrt Ester und Wasser, wie Berthelot und Péan de St. Gilles ausdrücklich nachgewiesen haben, unter den gleichen Umständen die entgegengesetzte Reaktion, nämlich die Bildung von Säure und Alkohol bewirken, so dass man statt mit einem Vorgange mit zwei entgegengesetzten rechnen muss.

Von den beiden neuen Problemen, die hiermit auftraten, wurde nur das eine grundsätzlich richtig gelöst. Berthelot nahm an, dass wenn zwei verschiedene Stoffe gleichzeitig ihre Konzentration durch den Vorgang ändern, für die Geschwindigkeit sowohl die eine wie die andere Konzentration massgebend ist, und er setzte daher die Geschwindigkeit proportional dem Produkte beider Konzentrationen. Dies ist vollkommen richtig, und die Erweiterung liegt nahe, dass wenn irgendeine Anzahl verschiedener Stoffe sich derart an einer Reaktion beteiligen, das Produkt aller veränderlichen Konzentrationen die Geschwindigkeit bestimmt. Auch dies hat sich als zutreffend erwiesen. Dagegen gelang es noch nicht, den Umstand, dass zwei entgegen-

gesetzte Reaktionen gleichzeitig möglich sind (und vermutlich auch stattfinden) in zulänglicher Weise zu formulieren.

Der Schwerpunkt der eben genannten Arbeiten liegt ganz vorwiegend im experimentellen Teile, der ein sehr reichliches und mannigfaltiges Zahlenmaterial enthält. So sind denn auch diese Forschungen für die Zukunft insofern wertvoll geworden, als die späteren Theoretiker aus ihr die Unterlagen für ihre Rechnungen entnommen haben.

Von diesen will ich drei nennen, die alle voneinander unabhängig gearbeitet haben und zu gleichen Resultaten gekommen sind. Es sind die Engländer Harcourt und Esson, die Norweger Guldberg und Waage und der Holländer J. H. van 't Hoff.

Die Arbeiten von Harcourt und Esson sind 1866 veröffentlicht worden und zeigen einen hohen Grad von Selbständigkeit. Sie beziehen sich auf Reaktionen aus dem anorganischen Gebiete: Oxydation von Jodwasserstoff durch Wasserstoffperoxyd und von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat. Die recht verwickelten Verhältnisse wurden hierbei in mustergültiger Weise klargelegt. Der grundsätzliche Fortschritt, der in dieser Arbeit, wie in denen der genannten anderen Forscher enthalten ist, besteht in der Erkenntnis, dass wenn zwischen den vorhandenen Stoffen mehrere verschiedene Reaktionen möglich sind, dann eine jede Reaktion so verläuft, als fände sie allein nach Massgabe der jeweils vorhandenen Konzentrationen der beteiligten Stoffe statt.

Da unter solchen Bedingungen die verschiedenen Konzentrationen von mehreren Vorgängen gleichzeitig abhängen, so werden hierdurch die rechnerischen Verhältnisse zwar ziemlich verwickelt; der Grundsatz selbst bleibt aber stets derselbe und spricht in der Tat die einfachste Annahme aus, die man unter den vorhandenen Bedingungen machen kann.

Guldberg und Waage entwickelten ihre Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten im unmittelbaren Zusammenhange mit dem von ihnen aufgestellten und experimentell belegten Gesetz der chemischen Massenwirkung beim Gleichgewicht (S. 220). In ihrer Arbeit kam dieser wichtige Zusammenhang zwischen beiden Gebieten zuerst klar zutage: ein chemisches Gleichgewicht kann man als das Ergebnis zweier entgegengesetzter Reaktionsverlaufe auffassen, und wenn sich die Konzentrationen der beteiligten Stoffe so eingestellt haben, dass durch die eine Reaktion ebensoviel von den Produkten erzeugt, wie durch die entgegengesetzte Reaktion verbraucht wird, so findet keine Veränderung der Konzentrationen mehr statt und es ist ein von der Zeit unabhängiger Zustand, eben das Gleichgewicht erreicht. Das chemische Gleichgewicht ist also ein dynamisches, kein statisches. Dies ist eine Auffassung, die sich seitdem stets bewährt hat. Sie ist von Guldberg und Waage allerdings nicht zum ersten Male ausgesprochen, wohl aber zum ersten Male zu einem richtigen Ansatz in der chemischen Kinetik verwertet worden.

Der gleiche Gesichtspunkt kommt in der etwas

später erschienenen entsprechenden Arbeit von van 't Hoff besonders deutlich zum Ausdruck. Während noch Guldberg und Waage sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch das Gleichgewicht als durch chemische „Kräfte“ veranlasst darstellen, von denen beide Erscheinungen in übereinstimmender Weise abhängen, fasst van 't Hoff hypothesenfreier und sachgemässer das Gleichgewicht als eine unmittelbare Folge der vorhandenen entgegengesetzt gerichteten Reaktionsgeschwindigkeiten auf.

Damit waren zunächst die theoretischen Grundlagen der chemischen Kinetik gelegt. Wie gewöhnlich in derartigen Fällen wurden die Beispiele, an denen sich diese Grundlagen am deutlichsten in die Erscheinung bringen, erst später gefunden. Sie schienen erst nur spärlich aufzutreten, doch hat insbesondere die Entwicklung der physikalisch-chemischen Messmethoden, durch welche man auf sehr verschiedenartige Weise Einblicke in den Zustand chemischer Gebilde erlangen kann, ohne dass man in deren Bestand auf irgendeine Weise einzugreifen braucht, bald ein reichliches Material ergeben. Da ausserdem die Untersuchungen sich meist auf Fälle richteten, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit so gering ist, dass die zum Eintreten messbaren Veränderungen Stunden, ja Tage erforderlich sind, so gelingt es nicht selten, mittelst sehr schnell ausführbarer chemischer Analysen hinreichend genaue Bestimmungen zu machen, obwohl man die vorhandenen Bedingungen ändert. Beispielsweise gewinnt man die erforderlichen Daten über die Esterbildung

einfach, indem man den Säuregehalt der Lösungen mit Alkali titriert. Allerdings geht die Esterbildung (bezw. -zersetzung) auch während der Titration vor sich, und das zum Schluss anwesende überschüssige Alkali verseift den vorhandenen Ester, indem es sich neutralisiert. Beide Vorgänge erfolgen aber so langsam, dass sie in keiner Weise die Bestimmung verhindern oder auch nur erheblich erschweren.

Erinnern wir uns aus der letzten Vorlesung des Umstandes, dass das Massenwirkungsgesetz der chemischen Gleichgewichte nicht nur ein Ergebnis der unmittelbaren Beobachtung ist, sondern auch in allgemeiner Weise auf Grundlage des sichersten Wissens, das wir besitzen, aus den beiden Hauptsätzen der Energetik mittelst der Gas- und Lösungsgesetze abgeleitet werden kann, so werden wir uns mit einem gewissen Eifer fragen, ob ähnliches auch für die Gesetze der chemischen Kinetik gilt. Leider muss die Antwort darauf wesentlich verneinend lauten. Zwar die allgemeine Form des Massenwirkungsgesetzes der Kinetik steht allerdings mit dem der Statik insofern im Zusammenhange, als jeder statische Zustand als ein Ergebnis gleich schneller entgegengestzter Reaktionen aufgefasst werden kann, und insofern ein übereinstimmendes Gesetz die Geschwindigkeiten und die Gleichgewichte bei verschiedenen Konzentrationen regeln muss. Aber ein jedes dynamische Gleichgewicht wird durch ein Verhältnis zweier entgegengesetzter Reaktionen bestimmt, d. h. es könnte die eine von den beiden Reaktionsgeschwindigkeiten jeden beliebigen Wert

haben und man kann dennoch die andere so bestimmen, dass das vorgeschriebene Verhältnis zwischen beiden besteht. Somit werden auch die beiden Hauptsätze der Energetik nur derartige Verhältnisse regeln können, nicht aber die Einzelwerte der Geschwindigkeiten; in bezug auf letztere besteht eine zunächst unbegrenzte Freiheit.

Einige Einschränkungen werden wir indessen noch aussprechen können, die mit jenen Verhältniswerten im Zusammenhange stehen. Wir werden beispielsweise fordern müssen, das wenn durch irgendeinen Umstand der Absolutwert der einen Geschwindigkeit eine Beeinflussung erfährt, die gleiche Beeinflussung auch für die entgegengesetzte Reaktion unter den Bedingungen des Gleichgewichts bestehen muss. Wenn beispielsweise die Temperatur auf die eine Reaktion ihren eben angegebenen sehr grossen Einfluss ausübt, so muss erwartet werden, dass auch die entgegengesetzte Reaktion in entsprechender Weise beeinflusst wird. Der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht ist nämlich meist nicht sehr gross, wenigstens unvergleichbar geringer, als der auf den Absolutwert der Geschwindigkeit. Ausserdem ist er energetisch berechenbar, indem das Gleichgewicht sich mit steigender Temperatur in ganz bestimmter Weise zugunsten derjenigen Reaktion verschiebt, welche unter Wärmeverbrauch erfolgt. Wenn also diese auf das Gleichgewicht bezüglichen Daten bekannt, bezw. aus anderen energetisch abgeleitet sind, so lässt sich stets aus der einen Geschwindigkeit die andere berechnen. Weiter geht

aber die Berechenbarkeit nicht und somit besteht hier ein Punkt, wo sich ganz andere Einflüsse geltend machen können, als die, welche das Gleichgewicht und seine Änderungen bestimmen.

Diesen Umstand muss man im Auge haben, wenn man die absoluten Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten untersucht. Handelt es sich um einen Vorgang, der praktisch gesprochen überhaupt nur in einer Richtung erfolgt, so fällt auch die Möglichkeit und damit die Notwendigkeit fort, die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion irgendwie in Betracht zu ziehen und damit verschwindet jene energetische Festlegung des fraglichen Wertes. So wird es uns nicht wundern dürfen, wenn wir finden, dass Umstände, welche keine irgendwie in Betracht kommende Arbeitsleistung bedingen, dennoch die Reaktionsgeschwindigkeit um enorme Beträge ändern können. Gerade diese ausser Verhältnis mit etwaigen Arbeitsleistungen stehenden Umstände, beispielsweise die Anwesenheit geringer Spuren reaktionsfremder Stoffe, haben von jeher das Erstaunen derjenigen erregt, denen zufällig solche Beeinflussungen zu Gesicht kamen und die entsprechenden Erscheinungen sind lange als wunderbar und mit dem regulär zu Erwartenden in Widerspruch angesehen worden, bis die eben dargelegte allgemeine Auffassung ihnen das Unverständliche nahm und den Weg zu ihrer Erklärung ebnete.

Es handelt sich hier um die sogenannten *katalytischen Vorgänge*. Noch vor wenigen Jahren

setzte sich jeder Chemiker, der das Wort katalytisch zu benutzen wagte, dem Vorwurfe der Unwissenschaftlichkeit aus, der um so bereitwilliger erhoben wurde, je weniger der betreffende Tadler selbst von der Sache verstand. Jetzt ist dies bereits wesentlich anders geworden und das lange verpönt gewesene Wort wird regelmässig angewendet, wie irgendein anderer wissenschaftlicher Terminus, der seine klare Definition und seinen regelmässigen Inhalt erhalten hat.

Die Geschichte dieser Angelegenheit beginnt ziemlich früh: bereits im Anfange des neunzehnten Jahrhunderts. Damals teilte der Apotheker Kirchhoff in St. Petersburg mit, dass durch Kochen mit verdünnten Säuren Stärke erst in „Gummi" (Dextrin) und dann in Zucker übergeht. Abgesehen von dem technischen Interesse, welches diese Entdeckung erregte, waren auch derartige Erscheinungen ganz unbekannt. Denn Kirchhoff hatte gleichfalls mitgeteilt, dass die angewandte Säure hierbei gar keine Veränderung erleidet; man kann sie unvermindert aus der zuckerhaltigen Flüssigkeit wieder gewinnen. Ferner entwickelt sich auch kein Gas bei der Reaktion und es wird kein Sauerstoff aufgenommen, denn man kann die Umwandlung bei offenen wie geschlossenen Gefässen durchführen. Endlich ist auch das Gewicht des entstehenden Zuckers nicht geringer, als das der angewendeten Stärke, man bekommt eher etwas mehr, doch lässt sich dies bei der syrupartigen Beschaffenheit des Zuckers nicht gut feststellen.

Die Zweifel, welche anfangs bezüglich der Rich-

tigkeit dieser Meldung auftauchten, wurden bald zerstreut, denn die Versuche wurden vielfach wiederholt und bestätigt. Auch wurde gefunden, dass es zwar nicht unbedingt auf die Natur der Säure ankommt, denn man erhält beispielsweise Zucker ebensogut mit Salzsäure wie mit Schwefelsäure, aber die Natur der Säure macht sich doch unter Umständen geltend, denn Phosphorsäure wirkte viel schwächer und mit Essigsäure hat man überhaupt keine Zuckerbildung erreicht. Anderseits wird Stärke bereits bei langem Kochen mit reinem Wasser allmählich verwandelt, doch nur in „Gummi“.

Es blieb der Wissenschaft damals nichts übrig, als diese Tatsachen zu registrieren, ohne einen Versuch zu ihrer Deutung zu machen. Die Industrie bemächtigte sich bald dieser wissenschaftlich so geheimnisvollen Entdeckung und verwertete sie, lange bevor die Erklärung gefunden wurde.

Etwa ein Jahrzehnt später wurde auf ganz anderem Gebiete eine Reihe von Tatsachen entdeckt und beschrieben, die mit der eben erwähnten zunächst nichts als ihre Unverständlichkeit gemein zu haben schienen. Der französische Chemiker Thenard hatte bei der Einwirkung verschiedener Säuren auf Baryumperoxyd Lösungen erhalten, die sehr merkwürdige Eigenschaften aufwiesen. Salze des Baryumperoxyds konnten es nicht sein, denn man konnte mit Schwefelsäure alles Baryum aus der Lösung ausfällen, dass nur die angewendeten Säuren zurückblieben, doch blieben auch jene Eigenschaften bestehen. Er glaubte daher, dass es sich um

Verbindungen der verschiedenen Säuren mit dem überschüssigen Sauerstoff des Baryumperoxyds handelte und beschrieb seine Erfahrungen zunächst in der Auffassung, dass er eine ganze Reihe neuer Säuren entdeckt habe, die alle von den gewöhnlichen sich durch einen Mehrgehalt von Sauerstoff unterschieden, im übrigen aber mit ihnen in den meisten chemischen Reaktionen übereinstimmten. Schliesslich überzeugte er sich, dass die neuen Eigentümlichkeiten auch bestehen blieben, wenn er aus den Lösungen die freien Säuren entfernte, und so kam er zu der Entdeckung des Wasserstoffperoxyds, das sich bei der Einwirkung von Säuren auf Baryumperoxyd bildet.

An und für sich ist es ja nicht besonders wunderbar, dass Wasserstoff ausser dem Wasser noch eine andere Verbindung mit dem Sauerstoff zu bilden vermag. Das Wunderbare war, dass die neue Verbindung für sich in ihrer wässerigen Lösung ziemlich beständig verhielt, ihren Sauerstoff aber unter stürmischem Aufbrausen, das sich bis zur Explosion steigern konnte, verlor, wenn man gewisse Stoffe in die Lösung brachte, die ihrerseits durchaus nicht sauerstoffbedürftig waren und überhaupt dabei gar keine Veränderung erfuhren. Solche Stoffe waren beispielsweise Platinschwamm oder Braunstein d. h. Manganperoxyd. Diese waren aber keineswegs die einzigen, welche die merkwürdige Wirkung ausübten: frisch hergestelltes Fibrin aus Blut war ganz ebenso tätig, das Wasserstoffperoxyd zu zersetzen, ohne selbst hierbei eine Änderung zu erfahren; der

Sauerstoff entwickelte sich einfach in Gasform und Wasser blieb zurück.

Auch diese Tatsachen wurden registriert, ohne dass die Wissenschaft ein aufklärendes Wort dazu zu sagen wusste.

Um dieselbe Zeit lebte in Jena ein Chemiker namens Döbereiner, der ein eifriger Experimentator war und mancherlei interessante Versuche erfunden und beschrieben hat. Dieser beobachtete, dass Platinschwamm, dem man in den Strahl des in die Luft ausströmenden Wasserstoffgases hält, glühend wird und bei geeigneter Anordnung den Strahl entzündet. Damals gab es keine Zündhölzchen. Man kann sich zwar jetzt einen solchen Zustand kaum vorstellen, doch war es so; wollte man Feuer machen, so musste man Stahl, Stein, Zunder und Schwefelfaden brauchen, wenn man sich nicht eines der neuerfundenen Fixfeuerzeuge bedienen wollte, die meist nicht gingen oder einem durch unerwartete Explosionen die Finger verbrannten. Diese reinliche Art, Feuer zu bekommen, gefiel dem praktischen Professor ausserordentlich und so konstruierte er einen kleinen selbstregulierenden Wasserstoffentwickler, auf dem nebst einem Hahn eine Pille von Platinschwamm so angeordnet war, dass beim Öffnen des Hahns die Schutzkappe auf der Platinpille abgehoben und der Wasserstoffstrahl entzündet wurde. Diese Erfindung hat in nahezu unveränderter Gestalt nunmehr ein Jahrhundert überdauert und ist noch keineswegs ausser Gebrauch gesetzt. Ja, in den modernen selbsttätigen Gasanzündern

hat sie in den letzten Jahren eine Wiederauferstehung gefeiert, durch welche die ohnedies schon viel zu grossen technischen Ansprüche auf das spärlich vorhandene Platinmetall eine weitere, sehr unerwünschte Steigerung erfahren haben.

Die bisher beschriebenen Erscheinungen sind verschiedenartig genug, so dass es kein Wunder ist, dass man sie nicht als Ausdrucksweisen eines gemeinsamen Prinzipes erkannte. Und als dies später geschah, war der Anlass dazu eine Untersuchung auf einem scheinbar noch entlegeneren Gebiete.

Aus der Schilderung der Entwicklung des Konstitutionsproblems (S. 82) wird noch in Erinnerung sein, dass die Bildung des Äthers aus Alkohol unter dem entwässernden Einflusse der Schwefelsäure eine sehr wichtige Rolle gespielt hat. Die gleiche Reaktion gab auch auf dem jetzt zur Besprechung stehenden Gebiete Anlass zu einem bedeutsamen Fortschritte. Der Vorgang vollzieht sich bekanntlich so, dass man Alkohol mit Schwefelsäure mischt und destilliert; es geht dann ein Gemenge von Äther und Wasser über. Während der Destillation kann man nun Alkohol in dem Masse nachfliessen lassen, als die umgewandelten Flüssigkeiten abdestillieren und die gleiche Menge Schwefelsäure kann benutzt werden, um fast unbegrenzte Menge Alkohol in Äther und Wasser zu verwandeln.

Die genaueren Einzelheiten dieses merkwürdigen Prozesses wurden im Jahre von Eilhard Mitscherlich (1794 bis 1863) studiert, der die eben angegebenen experimentellen Verhältnisse klarstellte.

Hierdurch wurde bewiesen, dass nicht etwa eine einfache wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure vorliegt, denn andere wasserentziehende Stoffe bewirken die Ätherbildung nicht, und ausserdem lässt die Schwefelsäure unter den Versuchsbedingungen gerade soviel Wasser abdestillieren, als sich bildet. Wenn sie also das Wasser nicht festhalten kann, so kann sie es auch nicht entziehen. Ferner besteht durchaus kein festes Verhältnis zwischen der Menge der Schwefelsäure und der des umgewandelten Alkohols. Mitscherlich fasst die Ergebnisse seiner von sehr grosser Unabhängigkeit des Geistes und kritischem Scharfsinne zeugenden Arbeit dahin zusammen, dass hier ein Fall vorliege, wo ein Stoff durch seine Anwesenheit chemische Wirkungen bewirkt, ohne selbst dauernd für die Ergebnisse dieser chemischen Wirkung in Anspruch genommen zu werden. Er bezeichnete, ohne damit irgendwelche theoretischen Anschauungen ausdrücken zu wollen, Wirkungen solcher Art, deren es noch mehrere gebe, als **Wirkungen durch den Kontakt.**

Diese Arbeit gab Berzelius den Anlass, in seinem Jahresberichte wieder einmal eine jener genialen Zusammenfassungen auszuführen, durch welche zerstreute Einzeltatsachen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt gebracht und neue Begriffe in der Wissenschaft heimisch gemacht wurden. Er wies auf die vorstehend angeführten Arbeiten von Kirchhoff, Thenard, Döbereiner u. a. hin, berichtete über die eingehende Studie von Mitscherlich (der sein Schüler war und auf den er sehr

grosse Stücke hielt) und stellte als zusammenfassenden Begriff den der katalytischen Kraft auf, welche er folgendermassen definierte: Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich zu solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird.

Auf den ersten Blick sieht diese Definition recht hypothetisch aus mit ihrer Bezugnahme auf den inzwischen als allgemeines Verwandtschaftsprinzip verlassenen elektrochemischen Dualismus. Doch erweist sich dieser bei näherem Hinsehen als eine blosse Ausdrucksform, welche den grundsätzlichen Inhalt jener Definition nicht stört. Dieser besagt, dass es chemische Zustände gibt, welche keine Gleichgewichtszustände sind, aber trotzdem sich in der Zeit nicht ändern; das ist der Sinn des Ausdruckes „schlummernde Verwandtschaften". In solchen Gebilden wird durch die Anwesenheit katalytisch wirkender Stoffe der chemische Vorgang zum Geschehen gebracht; dies Geschehen muss, wie alle chemischen Vorgänge, zu grösserer Befriedigung der Verwandtschaften, d. h. zu einer beständigeren Gleichgewichtslage führen. Hierin ist also der wichtige Satz enthalten, dass durch Katalyse keinerlei sonst unmögliche chemische Vorgänge zuwege ge-

bracht, sondern nur die grundsätzlich möglichen, aber aus irgendwelchen Ursachen nicht stattfindenden Vorgänge ausgelöst werden.

Insbesondere verwahrt sich Berzelius dagegen, dass er durch den Ausdruck katalytische Kraft eine neue unbekannte Qualität in die Wissenschaft einführen wollte. Es handele sich für ihn nur um einen zusammenfassenden Namen für tatsächliche Erscheinungen von noch unaufgeklärter Beschaffenheit. Ja, er warnt ausdrücklich davor, dass man durch voreilige, auf hypothetische Anschauungen gestützte Theorien nicht die Forschung von der experimentellen Ausarbeitung dieser Probleme aufhalten möchte. Wie berechtigt und gleichzeitig wie vergeblich die Warnung gewesen ist, hat die Folgezeit nur zu deutlich erwiesen.

Wir kommen hier zu einem recht unerfreulichen Kapitel in der Geschichte unserer Wissenschaft. Es ist leider nicht möglich, es zu übergehen, wie so viele andere Dinge, in denen sich die menschliche Unvollkommenheit nicht nur als Kurzsichtigkeit, sondern auch als Übelwollen im Kleide der Wissenschaft betätigt, denn die hier geschehenen Missgriffe haben einen so grossen Einfluss gehabt, dass die Entwicklung der Frage über Gebühr hintangehalten worden ist. Man braucht sich nur des Zustandes zu erinnern, der noch vor wenigen Jahren bezüglich des Namens katalytisch herrschte: jeder, der ihn gebrauchte, setzte sich dem Verdachte wissenschaftlichen Leichtsinnes und der Gefahr aus, von den unzulänglichsten Fachgenossen darüber belehrt

zu werden, dass der Name Katalyse durchaus keine Erklärung der fraglichen Erscheinungen wäre. Als wenn Berzelius nicht die Warnung gegen ein derartiges Missverständnis förmlich an die Spitze aller seiner Erörterungen über den Begriff Katalyse gesetzt hätte!

Der Führer im Kampfe gegen den durch Berzelius bewirkten Fortschritt war niemand anders als Liebig. Liebig hat sich, wie dies bei einem jeden Reformator unvermeidlich ist, während eines grossen Teiles seines Lebens im Kampfe gegen die retardierenden Tendenzen seiner Zeitgenossen befunden, und er hat bei mancherlei Irrtümern im einzelnen doch in der Hauptsache fast immer recht gehabt. Auch hat er fast immer daran recht getan, dass er mit der ganzen Schärfe und Energie seines Geistes den Kampf aufnahm, wo er ihn für nötig hielt, denn ohne solche überschüssige Energiebetätigung lässt sich die träge Masse nicht in Bewegung setzen. Hier aber hat er eine unglückliche Hand gehabt, nicht nur insofern er das Rechte verfehlte, als vielmehr noch dadurch, dass er einem populären Irrtum die Stütze seiner mächtigen Persönlichkeit lieh. Irrtümer der grossen Männer verbreiten und betätigen sich viel schneller und leichter, als ihre richtigen neuen Gedanken, weil sie den Tribut darstellen, den sie dem Denken ihrer Zeit zahlen. Deshalb stehen solche Irrtümer den Denkwegen der Zeitgenossen nicht entgegen, wie jene neue Gedanken und haben den stets vorhandenen Trägheitswiderstand nicht zu überwinden, welcher

den erheblichen Fortschritten der gleichen Persönlichkeiten entgegensteht.

Den Anlass für Liebig, Berzelius auf dem Gebiete der Katalyse entgegenzutreten, war der Gegensatz der sich zwischen diesen beiden grossen Männern in bezug auf die Frage der Konstitution der organischen Verbindungen entwickelt hatte. Nachdem für Berzelius die Anschauungsformen des elektrochemischen Dualismus ein unabscheidbarer Bestandteil der Wissenschaft geworden waren, hatte er Liebig und dessen reformatorische Gedanken oft genug ungerecht in seinen Jahresberichten beurteilt. Dies hatte ausserdem eine Voreingenommenheit gegen Liebigs weitere Bestrebungen, insbesondere auf chemisch-physiologischem Gebiete zur Folge gehabt, die Berzelius verhinderte, diesen grundlegenden Forschungen volle Gerechtigkeit widerfahren zu lassen. Hierzu kam ein äusserst gespanntes Verhältnis zwischen Liebig und Mitscherlich, das bei den nahen Beziehungen des letzteren zu Berzelius gleichfalls zur Schärfung des Gegensatzes beitrug.

Alle diese Umstände mögen erklären, dass Liebig sich gegen die von Berzelius eingeführte Begriffsbildung aussprach und trotz Berzelius' ausdrücklichen Warnungen gerade das Gegenteil davon tat, was dieser aus reifer Kenntnis der Entwicklungsgesetze der Wissenschaft für notwendig erklärt hatte. Er verwarf den von Berzelius eingeführten Namen, eben weil er (wie dies Berzelius beabsichtigt hatte) keine Erklärung der Erscheinungen enthielt oder

versprach, und stellte seinerseits eine Erklärung auf, welche gerade mit dem von Berzelius befürchteten Fehler, die weitere Forschung zu hemmen, im höchsten Grade behaftet war. Es war dies die unfruchtbare Hypothese der molekularen Stösse.

Liebig sprach nämlich die Ansicht aus, dass die katalytischen Vorgänge in nichts anderem beständen, als in der Übertragung von Bewegungen seitens des Katalysators auf den katalysierten Stoff. Diese Ansicht entstand aus seiner Vorstellung von der Wirkungsweise der Hefe, über welche er eben in einen Streit mit Pasteur geraten war. Während dieser die organisierte Natur der Hefe verfocht, und die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure für ein Ergebnis der unmittelbaren Lebenstätigkeit der Hefezelle ansah, betrachtete Liebig die Sprosspilznatur der Hefe als unwesentlich (ebenso unwesentlich, nach seinem eigenen Vergleich, wie die Pflanzen, die auf einem vermodernden Baumstamme wachsen, für dessen Vermoderung sind) und erklärte die Wirkung der Hefe, die Berzelius den katalytischen angereiht hatte, für einen Bewegungsanstoss, der aus der im Zersetzungszustande befindlichen organischen Substanz der Hefe auf den Zucker übertragen würde.

Es ist ganz lehrreich, hier unsere Geschichtserzählung einen Augenblick zu unterbrechen und die weitere Entwicklung dieser Angelegenheit ins Auge zu fassen. Bekanntlich hat damals Pasteur den Sieg gegen Liebig gewonnen, insbesondere durch den Versuch von Lüdersdorff, der Hefe auf einem

Reibstein solange zerrieb, bis alle Zellen zertrümmert waren. Der entstandene Brei rief keine Gärung hervor, und daraus wurde geschlossen, dass das Leben der Zelle im Sinne Pasteurs für die Gärung notwendig sei.

Dass auch die lebende Zelle ihre chemischen Wirkungen schliesslich auf chemischem Wege ausführen muss, blieb damals unerörtert; vielmehr beruhigte man sich bei dem Gedankengange, dass das Leben eine so geheimnisvolle Erscheinung ist, dass auch das Geheimnis der Zuckergärung ganz wohl in die Gesellschaft hineinpasst. Diese Wendung ist offenbar von allen möglichen die unwissenschaftlichste, weil sie die weitere Forschung einfach abschneidet. Vielmehr hätte man umgekehrt sagen sollen, dass wenn von dem Geheimnis des Lebens einiges entschleiert werden könnte, dies auf dem Wege der Erforschung der katalytischen Vorgänge in sehr wirksamer Weise geschehen könnte. Indessen war Pasteur durch seinen glänzend gelungenen Nachweis der notwendigen Anwesenheit von Lebewesen für die Erscheinungen der Faulnis, Gärung usw. so sehr von diesem Ziel seines Beweisthemas erfüllt, dass er die ganze Angelegenheit unwillkürlich als wissenschaftlich erledigt ansah, wenn er in jedem bestimmten Falle die Anwesenheit und Notwendigkeit von Lebewesen nachgewiesen hatte. Obwohl auch er bereits Fälle kannte, in denen organische Katalysatoren oder Fermente vom Organismus losgelöst und unabhängig von ihm zu gleicher Wirkung gebracht werden konnten (beispielsweise die

Diastase der keimenden Gerste, die auch im Reagensglase Stärke verzuckert), so berücksichtigte er sie doch nur insofern, als er hier „ungeformte“ Fermente annahm und von ihnen die an Lebewesen gebundenen und nur während des Lebens tätigen „geformten“ Fermente unterschied.

Bekanntlich hat sich inzwischen die naturgemässere Ansicht wieder durchführen lassen, dass es sich bei diesem Unterschiede nur um das technische Problem handelt, das Ferment aus dem Organismus herauszuziehen, ohne es dabei zu zerstören. Haben diese Stoffe eine grosse Beständigkeit, so macht dies keine Schwierigkeit, und sie sind demgemäss bereits früh als ungeformte Fermente bekannt geworden. Macht dies dagegen Schwierigkeit, so kann die vom Leben unabhängige Wirkung dieser Fermente erst nachgewiesen werden, wenn ein Weg zum unveränderten Ausziehen gefunden worden ist. Der oben angeführte Versuch von Lüdersdorff hätte den umgekehrten Erfolg ergeben, wenn nicht das Zerreiben der Hefe so lange gedauert hätte, dass inzwischen das Ferment durch die Berührung mit der Luft oder andere Ursachen vernichtet worden war. Nachdem in neuerer Zeit Buchner das Ausziehen des Ferments vorsichtiger und schneller hat bewirken können, ist auch das Hefeferment als ungeformtes nachgewiesen und Pasteur wieder ins Unrecht gesetzt worden.

Allerdings hat Liebig hierdurch mit seiner Anstosshypothese nicht recht erhalten, sondern es hat sich nur ergeben, dass die organischen Katalysatoren,

die Fermente oder wie man sie jetzt nennt, die Enzyme, durchaus ähnlich wirken, wie entsprechende anorganische Katalysatoren. Die Theorie solcher Wirkungen ist dadurch allerdings noch nicht gegeben, wir gewinnen aber den wertvollen Hinweis, dass es sich um einen sehr allgemeinen Vorgang handelt und dass eine sachgemässe Theorie daher gleichfalls einen solchen allgemeinen Charakter tragen muss.

In der Polemik, welche sich zwischen Liebig und Berzelius in der Frage entspann, blieb Liebig zunächst der Sieger, wenn man nach der Aufnahme seiner Anschauung durch die Zeitgenossen und Nachfolger urteilen darf. Immer wieder wurde der gleiche Gedanke von den verschiedensten Seiten vorgetragen, und zwar schien jeder, der ihn vorbrachte, unter dem Eindrucke zu stehen, als habe er selbst eine „diesbezügliche" hervorragende Entdeckung gemacht. Noch aus dem Jahre 1894 kann ich folgende „Theorie" eines namhaften Chemikers verzeichnen, der sich insbesondere eifrig und erfolgreich mit physiologischen Fragen beschäftigt hatte: „Katalyse ist ein Bewegungsvorgang der Atome in den Molekülen labiler Körper, welcher unter dem Hinzutritt einer von einem anderen Körper ausgehenden Kraft erfolgt und unter Verlust von Energie zur Bildung stabilerer Körper führt."

Der geringste Fehler dieser Auffassung ist noch, dass man die angenommenen Bewegungen nicht nachweisen oder messen kann. Auch die Atome kann man nicht nachweisen, und dennoch hat sich die Atomhypothese lange Zeit als ein sehr nützliches

wissenschaftliches Werkzeug erwiesen. Der grosse ja fundamentale Fehler liegt darin, dass man keinerlei mehr oder weniger wahrscheinliche experimentelle Schlüsse aus der Ansicht von den molekularen Stössen ziehen kann, deren Richtigkeit dann an der Erfahrung zu prüfen wäre. So mangelhaft die Abbildung einer vorhandenen Wirklichkeit durch ein hypothetisches Bild sein mag, sie muss jedenfalls die Bedingung erfüllen, dass das Bild wenigstens vermutungsweise Auskunft über Verhältnisse gibt, die man noch nicht kennt, die man aber experimentell prüfen kann. Das Bild muss mit anderen Worten das Abgebildete mit irgendwelchen anderen Tatsachen verbinden und damit Anlass geben, nachzusehen, ob diese vermutete Beziehung wirklich besteht. Beschränkt sich das Bild auf die darzustellende Tatsache allein, so ist es ein leerer Name, der keinerlei Folgen hat.

Gerade von dieser Beschaffenheit ist nun die mechanische Theorie der Katalyse. Man kann freilich Bewegungen und Anstösse beliebig annehmen, aber wie kann man erkennen, ob ein als Katalysator zu prüfenden Stoff gerade solche Bewegungen macht, welche einen anderen, vorgelegten Stoff zu chemischer Reaktion veranlassen? Hierauf gibt keiner von den vielen Vertretern der mechanischen Hypothese irgendeine Auskunft. Ebensowenig gehen von der Hypothese bestimmte Fragen über die möglichen Gesetze der Wirkung aus, und das ganze Problem bleibt mit der Hypothese ebenso stehen, wie es vor der Hypothese stand.

Dieser Mangel an befruchtender Wirkung macht sich nun auch auf das deutlichste in der geschichtlichen Entwicklung der ganzen Frage geltend. Die Chemie ist voll von Katalysen. Schon Berzelius hob hervor, dass insbesondere die lebenden Organismen überall katalytische Wirkungen zu Hilfe nehmen, um ihre Bedürfnisse der Zeit und dem Raume nach zu befriedigen, und der grosse Physiologe Karl Ludwig sah in den katalytischen Erscheinungen den Hauptteil der physiologischen Chemie. Ebenso hat sich herausgestellt, dass die präparative Chemie, die anorganische wie die organische, überall von katalytischen Hilfsmitteln Anwendung macht. Man braucht sich nur zu erinnern, dass Schwefelsäure nach dem alten wie dem neuen Verfahren mittelst Katalyse hergestellt wird; dort ist Stickstoffdioxyd der Katalysator, hier Platin. In der organischen Chemie sei aus den zahllosen Katalysen nur die Wirkung des Chloraluminiums in der Reaktion von Friedel und Crafts genannt, welche seinerzeit von berufener Seite mit dem Tischlein-deck-dich des Märchens verglichen worden ist, so erleichtert sie den Zugang zu allerlei schwierig zu erlangenden Stoffen. Dass die alten chemischen Industrien des Haushaltes, insbesondere Backen und Brauen, gleichfalls auf katalytischen Reaktionen beruhen, ist aus der Geschichte des Gärungsproblems bereits teilweise anschaulich geworden. Kurz, wohin wir sehen, treffen wir katalytische Vorgänge an.

Und wenn wir mit dieser Häufigkeit und Wich-

tigkeit solcher Tatsachen die Aufmerksamkeit vergleichen, welche die Wissenschaft der grundsätzlichen Aufklärung des Problems zugewendet hat, so erstaunen wir über den andauernden Mangel jedes Versuches eines experimentellen Eindringens in die etwaigen Gesetze der Katalyse. Während weitaus geringere Dinge das eingehendste Studium erfahren haben, hat sich die Wissenschaft von der Katalyse wie von einem verrufenen Orte fern gehalten; alles was von Zeit zu Zeit geschah, war eine Aufwärmung jener mechanistischen Hypothese. So bestand die ganze Lehre in dieser Sache aus unzusammenhängenden Tatsachen, die nicht einmal gesammelt und zusammengestellt wurden; nach einem Kapitel über Katalyse sucht man in den Lehrbüchern vergebens. Dazu kommt noch, dass die erste Reaktion, an welcher das Grundgesetz der chemischen Dynamik begründet wurde, die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren, gleichfalls eine katalytische in reinster Form ist; hier lag also der Zugang zu dem Gebiete seit einem halben Jahrhundert offen; doch niemand betrat es.

Dies ist der Zustand, welchen die mechanistische Hypothese hervorgerufen hatte. Heute ist es anders. Das Wort Katalyse hat seinen übeln Klang verloren; es findet sich häufiger und häufiger in der wissenschaftlichen wie technischen Literatur. Monographien und zusammenstellende Arbeiten haben sich auf dem literarischen Markte eingestellt und es ist offenbar nur eine Frage kurzer Zeit, dass wir unsere Gesamtkenntnisse über Katalyse in einem wohlge-

ordneten, wenn auch recht dickleibigen Handbuche werden überschauen können. Wodurch ist diese Wendung eingetreten?

Sie ist eingetreten durch eine sachgemässe Begriffsbildung. Die Erkenntnis, dass es sich bei der Katalyse um ein Problem der chemischen Kinetik handelt, hat den ganzen Umschwung bewirkt. Ich weiss kein Beispiel in der Geschichte der Wissenschaft, wo die Ausführung der Begriffsbildung allein, ohne irgendwelche erhebliche Vermehrung des tatsächlichen Materials, ihre entscheidende und fördernde Wirkung auf die Fortentwicklung der Wissenschaft so glänzend offenbart hätte, wie in diesem Beispiel.

Wie schon Berzelius gesehen hatte, und wie das später auch mehr oder weniger klar begriffen worden ist, kann durch Katalyse kein Vorgang erzwungen werden, welcher den Energiegesetzen widerspricht; es kann weder rohe noch freie Energie geschaffen werden, und die ausserordentlich kleinen Mengen fremder Stoffe, welche oft ausreichend sind, um die erheblichsten katalytischen Wirkungen hervorzurufen, schliessen irgendwelche erhebliche Energiezufuhren durch den Katalysator aus, zumal man diesen meist am Schlusse der Reaktion unverändert wiederfindet. Welche Freiheit besteht denn noch, über die durch den Katalysator verfügt wird? Die Antwort findet sich bereits in unseren früheren Erörterungen (S. 273). Das Zeitmass oder die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen ist energetisch nicht festgelegt; hier haben also andere Ur-

sachen ihr Betätigungsgebiet und hier ist auch das Gebiet der Katalyse. Es sind mit anderen Worten nur solche Vorgänge, die ohnedies möglich wären, welche überhaupt katalytisch beeinflusst werden können. Und diese Beeinflussung kann sich nicht etwa auf das Gleichgewicht beziehen, denn dieses ist ja energetisch bestimmt, sondern sie kann sich nur auf die Geschwindigkeit beziehen, mit welcher das Gleichgewicht erreicht wird. Somit ist ein Katalysator ein Stoff, welcher die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ändert, ohne seinerseits in den Endprodukten dieser Reaktion zu erscheinen.

Prüfen wir diese Definition in dem Sinne von Berzelius, so finden wir sie seinen Ansprüchen genügend, denn sie sagt über etwaige Ursachen der Geschwindigkeitsänderung nichts aus und lässt das ganze Feld der eingehenderen Experimentalforschung frei. Anderseits entspricht sie auch den Forderungen, die ich oben an eine fruchtbare Theorie stellen musste: sie gibt zu bestimmten Fragen und Experimenten Veranlassung. Denn wenn es sich um die Änderung einer Reaktionsgeschwindigkeit handelt, so entstehen sofort zahllose Fragen nach den Gesetzen dieser Änderung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine messbare Grösse, und alles, was sie beeinflusst, ist an der Änderung ihres Zahlenwertes gleichfalls messbar. Was vorher ein unzugängliches Geheimnis schien, wird eine übersichtliche Aufgabe für stetige Arbeit und wenn wir die Gesetze einer Erscheinung kennen, so ist uns damit alles bekannt,

was wir über sie fragen können d. h. wir kennen auch ihr Wesen.

Welche unerwarteten Zusammenhänge sich hier der unbefangenen Forschung offenbaren, wird gerade an dem klassischen Problem der Zuckerinversion ersichtlich. Wir haben gesehen, wie an ihm zum ersten Male das allgemeine Gesetz der chemischen Dynamik entwickelt und experimentell belegt wurde; an ihm ist auch die erste Anwendung der messenden Erforschung der Katalyse entstanden. Bereits Biot hatte gelegentlich bemerkt, dass die Untersuchung der verschiedenen Geschwindigkeiten, mit denen verschiedene Säuren den Zucker invertieren, zu interessanten Ergebnissen fuhren könnte. Solche Messungen sind in einigem Umfange auch später ausgeführt worden, ohne dass es indessen gelang, einen Zusammenhang zwischen den hier beobachteten Konstanten und anderen Eigenschaften der Säuren zu ermitteln. Erst als die Affinitätsgrössen der Säuren auf verschiedene Weise gemessen wurden und sich als unabhängig von der besonderen Reaktion, die zu ihrer Messung diente, herausstellten, da fand sich auch, dass die Geschwindigkeit der Zuckerinversion diesen Affinitätsgrössen oder Stärken der Säuren proportional ist. Und als später die Deutung dieser Zahlen als der Konzentration des freien Wasserstoffions proportional auf Grund der Theorie von der elektrolytischen Dissoziation gegeben wurde, lag auch gleichzeitig die Deutung dieses Ergebnisses offen: die katalytische Wirkung der Säuren gegenüber dem Rohrzucker ist nichts als eine Wirkung des Wasser-

stoffions, und diese katalytische Wirkung ist proportional der Konzentration desselben. So war nicht nur ein interessantes Gesetz für die Katalyse gefunden, sondern diese diente sogar dazu, eine der brauchbarsten Methoden zur Messung der Stärke der Säuren abzugeben, und somit Erhebliches zur Lösung eines der ältesten Probleme der Chemie beizutragen.

Zwei weitere Fragen von allgemeiner Beschaffenheit drängen sich hier alsbald auf: ist es möglich, alle die vielen Vorgänge, die uns erst durch die Katalyse sichtbar werden, auch als ohne Katalysator stattfindend anzusehen? Und zweitens: wenn ein Stoff durch seine Gegenwart eine Reaktion beschleunigt, wird die Reaktion dann nur in bezug auf ihr Zeitmass geändert, oder treten auch sachliche Änderungen der Reaktionsart, etwa durch Auftreten besonderer Zwischenstufen, ein? Beide Fragen können insofern befriedigend beantwortet werden, als kein grundsätzliches Rätsel nachbleibt, wenn auch natürlich die denkbaren und möglichen Auffassungen in jedem einzelnen Falle erst an der Erfahrung geprüft und mit zahlenmässigem Inhalt versehen werden müssen.

Was die erste Frage anlangt, so sieht ihre Beantwortung auf den ersten Blick einigermassen bedenklich aus. Es scheint uns eine schwierige Annahme, dass z. B. eine Zuckerlösung von selbst in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, sei es in noch so kleinem Massstabe. Und dennoch stehe ich keinen Augenblick an zu sagen: wenn wir künftig einmal

eine so empfindliche Reaktion auf Alkohol besitzen werden, dass wir etwa tausend oder hunderttausendmal kleinere Mengen entdecken können, als gegenwärtig, so werden wir auch in jeder Zuckerlösung unter passenden Umständen ohne Mitwirkung des Hefeferments Alkohol nachweisen können. Zu dieser Überzeugung gibt vor allen Dingen die Auffassung Grund, zu der man aus allgemeinen energetischen Betrachtungen gelangt, dass nämlich jede Reaktion in einem homogenen Gebilde, die möglich ist, auch wirklich stattfindet, wenn auch meist mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit. Um ein Beispiel zu geben, mit welchen Geschwindigkeiten man wissenschaftlich rechnen darf und muss, betrachten wir die Zuckerinversion. Diese erfolgt um so langsamer, je verdünnter die Säure ist, oder allgemeiner, je kleiner die Konzentration des Wasserstoffions in der Lösung ist. Ferner nimmt die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur sehr schnell zu; sie verdoppelt sich in runder Zahl für je zehn Grade. Für gewisse Zwecke sind Reaktionen gemessen worden, bei denen eine messbare Inversion erst in 24 Stunden eintrat, wenn die Flüssigkeit bei 100° gehalten wurde. Wenn man dieselbe Flüssigkeit bei 0° aufbewahrt, so ist ihre Geschwindigkeit 2^{10} mal geringer. Man könnte also eine messbare Reaktion erst nach 1024 Tagen, d. h. im dritten Jahre nach dem Ansetzen beobachten. Dass wir in den meisten Fällen keine Ahnung davon haben, was aus einem gegebenen Stoffe oder Stoffgemisch nach zwei oder drei Jahren geworden sein wird, braucht keinem Che-

miker erst ausführlich dargelegt zu werden. Meist wissen wir nur, was nach Stunden daraus wird; die Ausdehnung der Beobachtung über Tage ist bereits ungewöhnlich und einige Wochen pflegen die praktische Grenze unserer Kenntnis zu bilden.

Somit steht keine grundsätzliche Schwierigkeit der Auffassung entgegen, dass die möglichen Reaktionen in der Tat auch alle wirkliche sind. Zwar ist gelegentlich behauptet worden, dass in gewissen Fällen das Gebiet der langsam verlaufenden Reaktionen von einem Gebiete, wo die Reaktion absolut zum Stillstande kommt, durch eine scharfe Grenze getrennt sei und wir besitzen auch mathematisch sauber ausgearbeitete Theorien, welche die Konsequenzen dieser Voraussetzung darstellen. Indessen hat die Nachprüfung der experimentellen Beispiele, durch welche jene Behauptung gestützt werden sollte, deren Unhaltbarkeit nachgewiesen und einen vollkommen stetigen Verlauf der langsamen Vorgänge nach der Seite der zunehmenden Langsamkeit bestätigt. Wir können allgemein aussprechen, dass bezüglich der Zeit noch nirgendwo das kleinste Anzeichen von wesentlicher Unstetigkeit beobachtet worden ist.

Somit ist die Annahme, dass alle Reaktionen, welche katalytisch betätigt werden, sich als Beschleunigungen solcher Reaktionen darstellen lassen, welche auch für sich erfolgen, nur mit anderer Geschwindigkeit, überall durchführbar und stösst nirgend auf eine grundsätzliche Schwierigkeit. Von solchen Fällen, wo man die Geschwindigkeit der

nichtkatalysierten Reaktion noch bequem messen kann, durch andere, wo sie nur eben nachweisbar ist (Zucker wird z. B. auf die Dauer auch von reinem Wasser invertiert), bis zu solchen endlich, wo wir diesen Nachweis noch nicht führen können, gibt es vollkommen stetige Übergänge und keinerlei Anzeichen einer wesentlichen Grenze. So dürfen wir die erste Frage als befriedigend erledigt ansehen.

Die Tatsache, dass je nach der Beschaffenheit des Katalysators dieselben Stoffe verschiedene Produkte geben können, braucht uns keine Sorgen zu machen. Wenn man z. B. Chlor auf Benzol einwirken lässt, so erhält man, je nachdem man Jod oder Zinnchlorid als Katalysator anwendet, das Additionsprodukt Benzolhexachlorid oder das Substitutionsprodukt Chlorbenzol. Hier müssen wir die Annahme machen, dass ohne Katalysator beide Reaktionen vor sich gehen, und die beiden genannten Katalysatoren dadurch verschieden sind, dass in einem Falle die eine, im anderen die andere Reaktion vorwiegend beschleunigt wird. Dass eine solche Annahme wirklich statthaft ist, wird dadurch belegt, dass Gemenge der beiden Katalysatoren die beiden Produkte in vergleichbaren Mengen nebeneinander entstehen lassen. Diese Einsicht, dass je nach der Natur des Katalysators von den zahlreichen möglichen Vorgängen, die insbesondere in einem etwas verwickelteren Gebilde stattfinden können, der eine oder andere so in den Vordergrund geschoben werden kann, dass er praktisch ausschliesslich verläuft, ist namentlich für das Begreifen der physiologischen Prozesse wertvoll, die

uns zeigen, dass aus derselben Blutflüssigkeit je nach den Organen, die durchströmt werden, die mannigfaltigsten Produkte entstehen können. Schon Berzelius hat darauf hingewiesen, wie wenig diese Tatsache mit unseren Erfahrungen über die chemischen Vorgänge im Laboratorium im Einklange erscheint; durch die genauere Kenntnis der katalytischen Vorgänge wird das Rätsel in ein Problem verwandelt, für dessen Lösung die Wege gewiesen sind.

Die zweite Frage ist die nach der näheren Beschaffenheit der katalytischen Reaktionen oder nach ihrem „Mechanismus", wie man sich bildlich auszudrücken pflegt. Wenn auch die Hauptsätze der Energetik keinen ausreichenden Bestimmungsgrund für die Geschwindigkeit einer gegebenen Reaktion enthalten, so muss doch der Wert dieser Geschwindigkeit seinerseits einen ausreichenden Grund haben, d. h. es müssen sich Beziehungen zwischen dieser Geschwindigkeit und anderen Eigenschaften des Gebildes nachweisen lassen, und diese Eigenschaften müssen irgendwie vom Katalysator beeinflusst werden, damit die Geschwindigkeit beeinflusst wird.

Nun gehört die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu einer ausgedehnten Gruppe von Erscheinungen, die man allgemein als Dissipationserscheinungen bezeichnet. Sie bestehen darin, dass irgendein Vorrat von freier Energie sich in andere Formen umwandelt, und dabei seine weitere Umwandlungsfähigkeit mehr oder weniger einbüsst. Das reinste Beispiel für derartige Vorgänge ist die

Wärmeleitung. Haben wir eine Wärmemenge, die sich auf höherer (oder auch niederer) Temperatur befindet, als die Umgebung, so setzt alsbald ein Vorgang ein, durch welche diese unterschiedene Wärme auf die mittlere Temperatur absinkt und dadurch für weitere Umwandlungen unbrauchbar wird. Ist dann die Temperatur ausgeglichen, so kann nur durch Aufwand von anderweitiger freier Energie wieder der frühere Zustand hergestellt werden; in sich selbst ist das Gebilde unfähig dazu, weil niemals eine Wärmemenge freiwillig von niederer zu höherer Temperatur geht.

Wenn nun auch dies Ergebnis notwendig und der Ausgleich der Temperatur ein Zustand ist, der jedenfalls früher oder später erreicht wird, so ist doch die Zeit, welche für dies Endergebnis erforderlich ist, ausserordentlich verschieden. Je nachdem der höher erwärmte Körper durch gute oder schlechte Wärmeleiter mit seiner Umgebung verbunden ist, tritt der Ausgleich schnell oder langsam ein, auch hängt er von der geometrischen Form des Gebildes usw. ab. Sei etwa der warme Körper von seiner Umgebung durch einen leeren Raum getrennt, so wird der Wärmeausgleich sehr langsam erfolgen. Ein Stück Kupfer, das man zwischen beide einschaltet, bewirkt alsbald eine sehr bedeutende Beschleunigung des Ausgleiches und wirkt somit ganz wie ein Katalysator. Selbst wenn man die Kupfermasse gar nicht mit beiden Gebieten gleichzeitig in Berührung bringt, sondern zwischen ihnen hin und her pendeln lässt, wird sie einen beschleu-

nigten Wärmetransport bewirken, wobei sie, wieder ganz wie ein Katalysator, zum Schlusse sich in demselben Zustande befindet, wie am Anfange.

Ähnliche aber verwickeltere Beispiele finden sich in allen Gebieten der Physik. Zwei elektrisch geladene Körper von verschiedenem Potential können sich gleichfalls durch einen Leiter ausgleichen, wobei je nach der Natur, Gestalt, Temperatur usw. des Leiters alle beliebigen Geschwindigkeiten, von Null bis zur Lichtgeschwindigkeit, erzielt werden können. Diese Fälle sind dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der vorhandenen freien Energien bei solchen Ausgleichvorgängen in Wärme überzugehen pflegt, welche ihrerseits durch Leitung einen unwiederherstellbaren Ausgleich erfährt. Hierdurch wird auch der Gesamtvorgang nicht umkehrbar, und diese Eigenschaft der Nichtumkehrbarkeit haftet allen natürlichen Geschehnissen an.

Solche dissipative Vorgänge sind auch alle chemischen Reaktionen. Auch für sie ist energetisch zwar der Endzustand eindeutig gegeben, wenn das Gebilde vollständig definiert ist, nicht aber der Weg, auf welchem dieser Endzustand erreicht wird, und noch weniger die Geschwindigkeit, mit welcher das Gebilde sich ihm nähert. Hier treten Gesetze in Kraft, die von den beiden Hauptsätzen der Energetik unabhängig sind. Eine sehr allgemeine Theorie eines dieser Geschehnisse ist von J. Fourier (1768 bis 1830) in seiner Theorie der Wärmeleitung entwickelt worden; später hat sich durch G. S. Ohm und A. Fick herausgestellt, dass die gleiche Theorie

auf die Vorgänge der Elektrizitätsleitung und der Diffusion Anwendung findet. Auf chemische Vorgänge lässt sie sich allerdings nicht unmittelbar anwenden, weil sie unter der Voraussetzung eines räumlichen Vorganges beim Ausgleiche entwickelt worden ist, und der chemische Hauptfall, die Reaktion in homogener Lösung, ohne jede räumliche Änderung erfolgt oder wenigstens erfolgen kann. Doch kann man immerhin die vorher skizzierte allgemeine Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit als einen ins Chemische übersetzten Fall der Fourierschen Theorie auffassen, ja insofern als den einfachsten und typischsten Fall der Dissipationserscheinungen, als hier die räumliche Veränderlichkeit ausgeschlossen werden kann und nur eine zeitliche vorhanden ist.

Die Mannigfaltigkeit der Faktoren, von denen beispielsweise die Leitung der Wärme und gar der Elektrizität abhängig ist, gibt eine brauchbare Analogie für die sicher noch weit grössere Mannigfaltigkeit der Faktoren, welche die chemische Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Jeder dieser Faktoren, soweit er von den reagierenden Stoffen trennbar ist, kann als katalytischer Faktor angesehen werden. Indessen ist es üblich geworden, beispielsweise die Beschleunigung durch Temperaturerhöhung nicht katalytisch zu nennen, sondern diesen Namen ausschliesslich für solche Fälle vorzubehalten, wo die Beeinflussung von der Anwesenheit wägbaren Stoffes abhängig sich erweist.

So werden wir recht haben, wenn wir schliessen,

dass voraussichtlich eine einzige Theorie der katalytischen Geschwindigkeitsbeeinflussungen nicht ausreichen wird, um alle hergehörigen Fälle wissenschaftlich zu beschreiben. Die Aufgabe besteht somit zunächst darin, die einzelnen Katalysen ihrer Gesetzmässigkeit nach zu untersuchen, und wenn ausreichendes Material vorhanden ist, die allgemeinen Beziehungen zwischen den Sonderfällen auszusprechen.

Ein anscheinend sehr häufiger Grund für die katalytische Beschleunigung ist das Auftreten von Zwischenreaktionen. Beispielsweise wandelt sich die glasartige arsenige Säure sehr langsam in eine porzellanartige, kristallinische Form um. Bringt man ein wenig Wasser dazu, so erfolgt diese Umwandlung sehr viel schneller. Der Einfluss des Wassers beruht sehr wahrscheinlich darauf, dass sich in diesem die arsenige Säure auflöst. Nun ist es ein allgemeines Gesetz, dass die unbeständigen Formen sich reichlicher lösen als die beständigen; hat sich somit das Wasser in bezug auf die glasartige Säure gesättigt, so ist es in bezug auf die porzellanartige übersättigt und muss arsenige Säure in dieser Form auf den vorhandenen Kristallen ausscheiden. Hierdurch wird die Lösung ungesättigt in bezug auf die glasartige Form, es müssen von dieser neue Mengen in Lösung gehen und die Reihenfolge der Reaktionen beginnt von neuem. Das Wasser dient also hier als Beschleuniger, indem es abwechselnd die arsenige Säure als Glas auflöst und als Porzellan wieder ausscheidet.

Man kann sich natürlich fragen, ob denn nicht auch die unbeständige glasartige Form unmittelbar, insbesondere in Berührung mit der porzellanartigen, in diese übergehen kann. Dies ist allerdings der Fall, es erfolgt aber äusserst langsam, während die Auflösung und Ausscheidung verhältnismässig schnelle Vorgänge sind. Wenn also (was keineswegs immer der Fall ist) in Summa die Vorgänge über die Zwischenreaktionen schneller erfolgen, als auf direktem Wege, dann wirkt ein solcher Zwischenstoff als Beschleuniger und es liegt ein Fall von Katalyse vor. Brauchen im Gegenteil die Zwischenreaktionen mehr Zeit, als der unmittelbare Vorgang, so betätigt sich der betreffende Stoff eben nicht als Katalysator. Da aus allgemeinen Gründen erwartet werden darf, dass die Zahl der Fälle, wo die unmittelbaren Reaktionen die schnelleren sind, im allgemeinen grösser sein wird als die der umgekehrten Fälle, so ist es begreiflich, weshalb katalytische Beschleunigungen zwar keine Seltenheiten sind, ja viel häufiger vorkommen, als man bisher anzunehmen geneigt war, aber doch wie Ausnahmefälle erscheinen, zu deren Zustandekommen besondere Bedingungen eintreten müssen.

Der Gedanke, katalytische Vorgänge durch Zwischenreaktionen zu erklären, ist viel älter als der Begriff der Katalyse selbst, denn er stellt die erste sachgemässe Theorie der Schwefelsäurebildung dar und ist vor genau hundert Jahren aufgestellt worden. Wie bekannt, gewann man die Schwefelsäure früher durch Destillation von Eisenvitriol bei

hoher Temperatur. Zwar war bekannt, dass schweflige Säure, wie man sie durch Verbrennen von Schwefel erhält, sich langsam in wässeriger Lösung in Schwefelsäure verwandelt, doch geht dies so langsam vor sich, dass eine technische Darstellungsweise nicht darauf begründet werden konnte. Die Geschichte hat uns den Namen des Mannes nicht aufbewahrt, welcher auf den Gedanken kam, durch Zusatz von Salpeter zum verbrennenden Schwefel den fehlenden Sauerstoff nachzuliefern; auch würde man ihn von vornherein nicht für besonders weise angesehen haben, da die Schwefelsäure durch diesen teuren Sauerstoff auch ihrerseits viel zu teuer gemacht werden würde. Immerhin, der Versuch wurde ausgeführt, und das Ergebnis war, dass man sehr viel mehr und schneller Schwefelsäure erhielt. Es stellt sich weiter heraus, dass man mit viel weniger Salpeter ausreichte, als dem fehlenden Sauerstoff entsprach, denn schon mit wenigen Prozenten davon trat die Wirkung ein. So entwickelte sich bald eine Schwefelsäureindustrie auf Grund einer unverstandenen Reaktion, und Clément (gest. 1841) und C. B. Desormes (1777 bis 1862) unternahmen 1806, dies Rätsel aufzuklären, was sie in einer meisterhaften Arbeit auch ausführten.

Das Ergebnis ihrer Untersuchung war, dass die Salpetersäure, oder vielmehr ein niederes Oxyd des Stickstoffs den Sauerstoff auf die schweflige Säure überträgt, indem es sich abwechselnd auf Kosten des Luftsauerstoffs höher oxydiert und wieder von der schwefligen Säure auf die niedere Stufe reduziert

wird. Der Apparat, in welchem sie dies durch Einleiten von Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Stickstoffoxyd in einen grossen Glasballon zur Anschauung brachten, ist noch bis auf den heutigen Tag für den Unterricht im Gebrauch, und ebenso ihre Theorie. Hier liegt also die Beschleunigung ganz wie in dem Falle der arsenigen Säure darin, dass einerseits die Oxydation der Stickoxyds zu Stickstoffdioxyd durch den Luftsauerstoff, anderseits die Oxydation der schwefligen Säure durch Stickstoffperoxyd sehr viel schneller vor sich gehen als die unmittelbare Oxydation der schwefligen Säure durch den Luftsauerstoff. Demnach bildet sich aus schwefliger Säure und Sauerstoff in Gegenwart geringer Mengen von Stickoxyden die Schwefelsäure so schnell, weil die letzteren den Sauerstoff an die schweflige Säure übertragen.

Diese Theorie wurde alsbald angenommen und hat sich bis heute erhalten, indem die inzwischen erhobenen Zweifel sich nicht auf die Theorie selbst bezogen, sondern auf die Natur der möglichen Zwischenprodukte, auf welche wir hier nicht einzugehen haben. Merkwürdigerweise unterliess Berzelius in seiner Erörterung der bereits bekannten katalytischen Vorgänge, diesen klassischen Fall zu erwähnen, und erst verhältnismässig spät wurde man gewahr, welch ein vorzügliches Beispiel zum Verständnis solcher Vorgänge man hier besass.

Es kann deshalb nicht wundernehmen, dass dies Hilfsmittel zunächst missbraucht wurde, indem man es auf alle anderen Fälle der Katalyse ohne ex-

perimentelle Kritik ausdehnte. Offenbar bedingt eine Zwischenreaktion nur dann eine Beschleunigung des Hauptvorganges, wenn alle ihre Teile schneller verlaufen als es der Hauptvorgang tut. Durch den Umstand aber, dass in einem Falle durch eine Zwischenreaktion ein katalytischer Vorgang zulänglich erklärt worden war, entstand die Vorstellung, als genüge in allen anderen Fällen der Nachweis, oder sogar nur die Annahme einer Zwischenreaktion, um eine Katalyse zu erklären. Und eine Zwischenreaktion erachtete man als nachgewiesen, wenn es gelang, das angenommene Zwischenprodukt irgendwie in dem Reaktionsgemisch aufzufinden. Ob dieser Stoff wirklich ein Zwischenstoff war, oder nur das Produkt einer zufälligen Nebenreaktion, blieb schon deshalb unerörtert, weil es kein Mittel gab, diese beiden Fälle zu unterscheiden.

Auch hier hat erst die Entwicklung der chemischen Kinetik die nötigen Hilfsmittel gebracht, und auf deren Grundlage ist in einigen für die Demonstration besonders geeigneten Fällen durch genaue Messungen aller in Betracht kommenden Geschwindigkeiten nachgewiesen worden, dass wirkliche katalytische Reaktionsbeschleunigungen durch Zwischenreaktionen zahlenmässig erklärt werden können. Damit ist grundsätzlich die Zulässigkeit derartiger Erklärungen nachgewiesen worden; ob eine solche aber in einem gegebenen Falle wirklich die richtige ist, muss jedesmal wieder durch entsprechende kinetische Untersuchungen bewiesen werden.

Fragt man sich, ob nicht die Theorie der Zwischen-

reaktionen sich zur allgemeinen Theorie der Katalyse entwickeln können, so muss die Antwort lauten, dass dies wahrscheinlich nicht der Fall sein wird. In einzelnen Fällen hat sich gezeigt, dass wenigstens die bisher angenommenen Zwischenprodukte nicht die ihnen zugeschriebene Rolle spielen können, denn als man diese Stoffe dem Reaktionsgemisch an Stelle des eigentlichen Katalysators zusetzte, blieb die erwartete Wirkung aus. In anderen Fällen, z. B. dem klassischen Falle der Inversion des Rohrzuckers durch verdünnte Säuren, weiss man nicht, welches Zwischenprodukt wirksam sein könnte. Doch muss man immerhin zugestehen, dass eine so allgemeine Frage, wie die oben aufgestellte, nicht kurzer Hand beantwortet werden kann und dass die Anzahl wirklich zulänglich untersuchter Katalysen noch nicht gross genug ist, um ein halbwegs abschliessendes Urteil zu rechtfertigen.

Wie sich dies Urteil aber schliesslich auch gestalten mag: wir sehen die Wege vor uns, die wir gehen müssen, um zum Ziele zu gelangen.

Sach- und Namenregister.





